

AgBr 纳米簇: PAMAM 树形分子模板法制备及光催化性能研究

李国平 李杰* 罗运军

(北京理工大学, 材料科学与工程学院, 北京 100081)

摘要: 以酯端基聚酰胺-胺(PAMAM)树形分子为模板, 原位制备了 AgBr 纳米簇。由于酯端基的半代 PAMAM 树形分子起到“内模板”作用, 制得的 AgBr 纳米簇粒径小、尺寸分布窄、稳定性好, 并通过改变 Ag⁺:PAMAM 树形分子的物质的量的比可以精确控制纳米簇的尺寸。AgBr 纳米簇/树形分子纳米复合材料在光催化降解甲基橙方面具有很好的催化能力, 且随纳米簇的尺寸减小, 其催化能力增强。

关键词: PAMAM 树形分子; AgBr 纳米簇; 光催化剂

中图分类号: O614.122; O61.4

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)02-0253-05

AgBr Nanoclusters: Preparation by PAMAM Dendrimers as Template and Photocatalytic Property

LI Guo-Ping LI Jie* LUO Yun-Jun

(School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 10081)

Abstract: The dispersed, uniform and well stable AgBr nanoclusters were successfully prepared by ester-terminated PAMAM dendrimers as template. The results of TEM images and Brus' equation show that the size and morphology of AgBr nanoclusters could be effectively controlled by the molar ratios of Ag⁺:PAMAM dendrimers to meet the demands in different applications. The degradation of methyl oranges was also studied using AgBr nanoclusters with different sizes as the photocatalyst. The AgBr nanoclusters thus prepared showed much better catalytic activity and the catalytic activity increased with the decrease in the AgBr nanocluster size.

Key words: PAMAM dendrimers; AgBr nanoclusters; photocatalyst

在寻找一些有效解决能源短缺和污染的问题的努力中, 半导体为光催化剂降解废水中的有机污染物的方案, 既能充分利用太阳光这一洁净能源, 又能净化环境, 成为目前的研究热点之一^[1,2]。该方案有如下优点: (1) 水中所含多种有机污染物均可被完全降解为 CO₂、H₂O 等, 无机污染物被氧化或还原为无害物; (2) 不需要另外的电子受体 (如 H₂O₂); (3) 合适的光催化剂是廉价、无毒、稳定和可重复使用的; (4) 可以利用取之不尽用之不竭的太阳能作为光源激活光催化剂; (5) 该法结构简单、操作条件容易控制、氧

化能力强、无二次污染。卤化银作为一类重要的半导体光催化剂, 有着广泛的应用^[3], 主要是由于卤化银能对水进行分解, 产生大量的高活性羟基自由基, 羟基自由基可以加快环境污染物的降解。其中卤化银纳米簇由于明显的量子限域效应和巨大的比表面积, 比大颗粒的卤化银粒子具有更高的催化效率, 如果将粒径均匀、分散性好的卤化银纳米簇溶胶用作均相催化剂, 将会更加有利于提高催化效率。卤化银纳米簇的性质不但受其颗粒大小的制约, 还受到其尺寸分布、颗粒形状及稳定性等因素的影响, 为此制

收稿日期: 2006-09-27。收修改稿日期: 2006-12-11。

北京理工大学优秀青年基金资助计划(No.000Y04-18)。

*通讯联系人。E-mail: jielee@bit.edu.cn

第一作者: 李国平, 女, 28岁, 博士; 研究方向: 纳米材料, 高分子材料。

备形状及尺寸均一、性能稳定的卤化银纳米簇是促进其实际应用的关键环节。以树形分子为模板制备纳米粒子是近几年新兴的研究领域,研究表明,高代数的 PAMAM 树形分子具有三维对称的球形结构,且分散系数接近 1,分子内存在可容纳纳米粒子的空腔,从而能制备出分布均一、尺寸稳定的金属及其化合物纳米簇。目前,以树形分子为模板制备银、铜、硫化镉等纳米簇已见报道^[4,5],但以树形分子为模板制备卤化银纳米簇尚未见报道。并且用树形分子作为模板来制备卤化银纳米簇,得到是一类新型的卤化银纳米簇/树形分子纳米复合材料。这类纳米材料实际上是一种以卤化银纳米簇为客体,树形分子为主体的复合材料,是一种新型有机/无机杂化纳米材料,并真正实现了原子-分子级的复合。又由于树形分子独特性能,使得这类材料在催化领域,尤其在均相催化剂方面有非常广阔的应用前景^[6]。

本论文用 PAMAM(聚酰胺-胺型)树形分子为模板制备 AgBr 纳米簇,并探索其在光催化降解甲基橙方面的应用,考察了 AgBr 纳米簇的尺寸对光催化效率的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂:醋酸银、溴化钠、硝酸、甲基橙等药品均为市售分析纯试剂,直接使用;水为二次蒸馏水;聚酰胺-胺(PAMAM)树形分子自制。

仪器:磁力搅拌器(上海);紫外-可见分光光度计(U-3010 Spectrophotometer 日本 HITACHI 公司);荧光分光光度计(F-2500 型,日本 HITACHI 公司);透射电子显微镜(JEM-2010 型,日本 HITACHI 公司);pHS-2F 型 pH 计(上海雷磁仪器厂)。

1.2 AgBr 纳米簇的制备

将树形分子溶液加入单口烧瓶中,用硝酸调节其 pH 值至目标范围,然后按比例加入硝酸银溶液,35 °C 下配位一段时间(根据文献^[7],具体配位时间视树形分子类型、Ag⁺:PAMAM 树形分子物质的量的比而定),使 Ag⁺与 PAMAM 树形分子充分配位后,将溶液调至反应温度,加入新鲜配制 NaBr 溶液($n_{\text{Br}^-}/n_{\text{Ag}^+}=1.2$),得到树形分子保护的 AgBr 纳米簇溶胶。

1.3 AgBr 纳米簇光催化甲基橙

取 20 mg·L⁻¹ 的甲基橙水溶液 20 mL 置于直径为 6 cm 的培养皿中,用移液管取 1 mL AgBr 纳米簇/PAMAM 树形分子纳米复合材料溶胶,加入培养

皿中,作为均相催化剂。置于紫外灯下,光源距液面约 8 cm,反应温度为 35 °C。用 UV-Vis 分光光度计测定样品的吸光度,取样测量前要补充由于蒸发而失去的水分。同时以不加催化剂的相同浓度的甲基橙溶液为空白参比试样。

脱色率的计算公式为:

$$X = \frac{A_{\text{initial}} - A_{\text{end}}}{A_{\text{end}}} \times 100\% \quad (1)$$

式中: A_{initial} 为反应前溶液的吸光度, A_{end} 为反应结束时溶液的吸光度, X 为脱色率。

2 结果与讨论

2.1 以 G4.5-COOCH₃ PAMAM 树形分子为模板制备 AgBr 纳米簇

4 代以上的 PAMAM 树形分子具有三维对称的球形结构,分子内存在可容纳纳米粒子的空腔,并且半代的 PAMAM 树形分子端基为酯基,故银离子主要是与 PAMAM 树形分子内部的叔氨基和酰氨基配位,因此以 G4.5-COOCH₃ PAMAM 树形分子为模板制备 AgBr 纳米簇时,树形分子主要起内模板作用,当 Ag⁺/PAMAM 的物质的量的比小于其最大配位比^[7],得到 AgBr 纳米簇包覆于树形分子内,使得 AgBr 纳米簇粒径分布更均匀、稳定性好。

图 1 为不同的 Ag⁺:PAMAM 物质的量的比下制备的 AgBr 纳米簇的紫外-可见光谱图。从图 1 可以看出,在 400 nm 左右出现了一由 AgBr 纳米簇表面等离子体共振所产生的吸收峰。吸收峰的位置随着 Ag⁺:PAMAM 物质的量的比的增加发生红移,其强度也随之增强,因此可以利用 Brus^[8]等提出的吸收带隙与粒子半径间的关系式可以粗略估算 AgBr 纳米

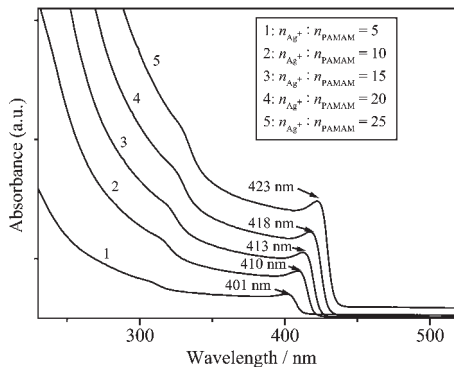


图 1 不同的 Ag⁺:PAMAM 树形分子物质的量的比下制备的 AgBr 纳米簇的紫外-可见光谱图

Fig.1 UV-Vis spectrum of AgBr nanoclusters obtained at different molar ratio of Ag⁺:PAMAM dendrimers

簇的大小:

$$E_{(R)}^*=E_g+\frac{h^2\pi^2}{2R^2}(\frac{1}{m_e}+\frac{1}{m_h})-\frac{1.86e^2}{\epsilon R}$$
 (2)

式中 $E_{(R)}^*$ 为激发态的能量,大小与粒径有关; E_g 为半导体材料的能隙; R 为纳米颗粒的半径, m_e 和 m_h 分别为电子和空穴的有效质量; ϵ 为介电常数; h 为普朗克常数。粗略估算不同物质的量的比下,AgBr 纳米簇的尺寸如表 1 所示。

不同 Ag^+ :PAMAM 树形分子物质的量的比下制备的 AgBr 纳米簇的 TEM 照片及粒径分布的柱状图如图 2 所示。从图 2 可以看出,当 Ag^+ :PAMAM 树形分子物质的量的比分别为 5:1、10:1、15:1、20:1 和 25:1 时,制得的 AgBr 纳米簇的粒径分别为 1.9、2.1、2.4、2.6 和 3.5 nm。其结果与 Brus 公式估算的结果接近(表 1),因此通过测定 AgBr 纳米簇的起始吸收波长,利用 Brus 公式可以较为精确地估算出纳米簇的粒径。并且从图 2 和表 1 可以看出,以 G4.5-COOCH₃ PAMAM 树形分子为模板制备的 AgBr 纳

米簇的粒径都小于 G4.5-COOCH₃ PAMAM 树形分子的流体力学直径 4.5 nm^[9],据此可以推断出 AgBr 纳米簇是在树形分子的内腔生长的,树形分子主要起到了“内模板”作用。同时从表 1 和图 2 也可以看出,随 Ag^+ :G4.5-COOCH₃ 树形分子物质的量的比降低,制备的 AgBr 纳米簇胶体溶液从透明的鲜黄色变为无色,粒径逐渐减小,尺寸分布渐趋均匀。这是因为,当 Ag^+ :G4.5-COOCH₃ 物质的量的比为 25 时,大于 Ag^+ 与 G4.5-COOCH₃ 的最大配位数 20,过量的 Ag^+ 不能受到树形分子模板作用的有效保护和限制,导致平均粒径较大,且大小不均,分布较宽,稳定性较差;当 Ag^+ :G4.5-COOCH₃ PAMAM 物质的量的比小于最大配位数, Ag^+ 主要与 PAMAM 树形分子的内部配位,因此树形分子能有效地限制了 AgBr 纳米簇的生长,使生成的颗粒较小而均匀。故可以通过改变 Ag^+ :G4.5-COOCH₃ 树形分子物质的量的比精确控制 AgBr 纳米簇的尺寸大小,满足不同的应用。

表 1 不同物质的量的比下制备 PAMAM 树形分子封闭的 AgBr 纳米簇的尺寸及状态

Table 1 Size and state of AgBr nanoclusters encapsulated by PAMAM dendrimers at different molar ratio of Ag^+ :PAMAM dendrimers

No.	Ag^+ :G4.5 (molar ratio)	λ_{max} / nm	Diameter / nm (brus formula)	Color of the solution
1	5	401	2.1	Colorless transparent
2	10	410	2.3	Colorless transparent
3	15	413	2.6	Colorless transparent
4	20	418	2.8	Colorless transparent
5*	25	423	3.2	Buff transparent

5* Yellow precipitation will occur after 48 h, but nothing will occur after 2 months for No.1,2,3,4.

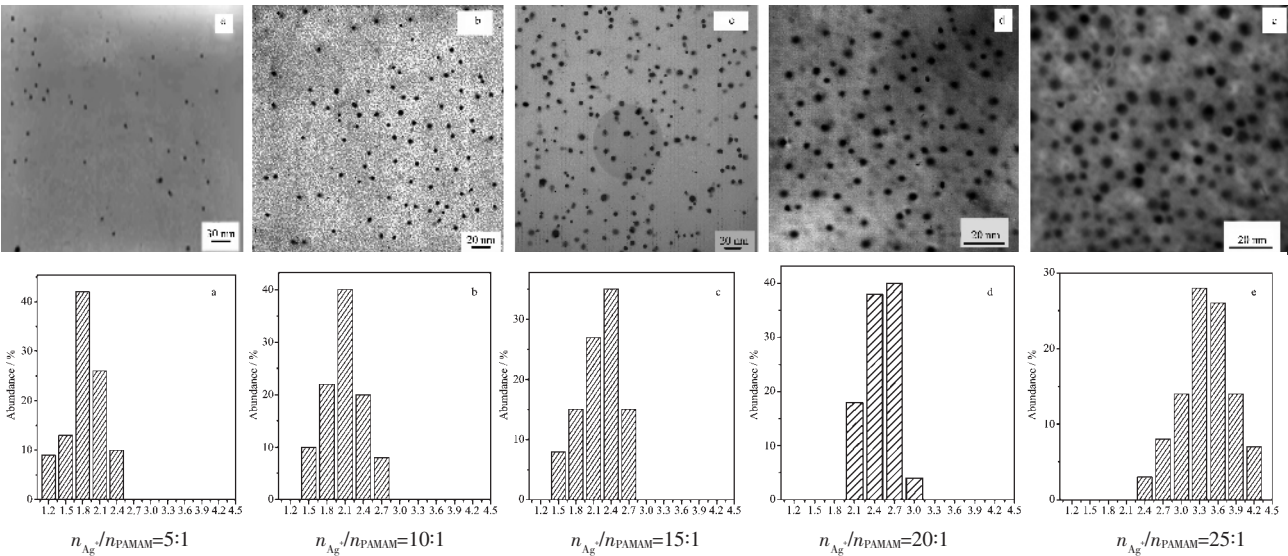


图 2 不同 Ag^+ :PAMAM 树形分子物质的量的比下制备的 AgBr 纳米簇的 TEM 照片及粒径分布的柱状图

Fig.2 TEM images and histogram of AgBr nanoclusters obtained at at different molar ratio of Ag^+ :PAMAM dendrimers

2.2 AgBr 纳米簇光催化甲基橙的降解

染料废水是难降解工业废水之一,在酸性和碱性条件下的偶氮和醌式结构是染料化合物的主体结构,因而,以甲基橙作为染料模型化合物有一定的代表性。所以本论文以甲基橙为对象,研究树形分子包覆的 AgBr 纳米簇的光催化效率。

甲基橙溶液在浓度 $45 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下时遵守朗伯-比尔定律,即吸光度与浓度呈线性关系。实验测定的甲基橙在其最大吸收波长 464 nm 处的吸光度浓度标准曲线如图 3 所示。

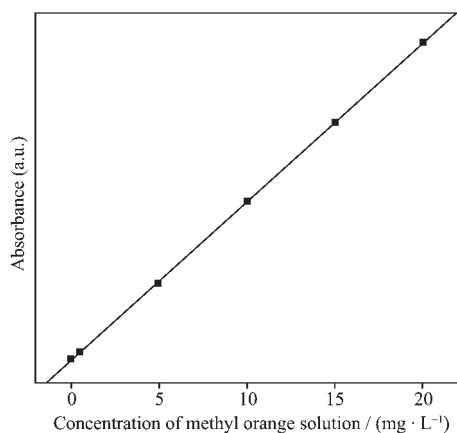


图 3 甲基橙溶液的吸光度-浓度标准曲线图

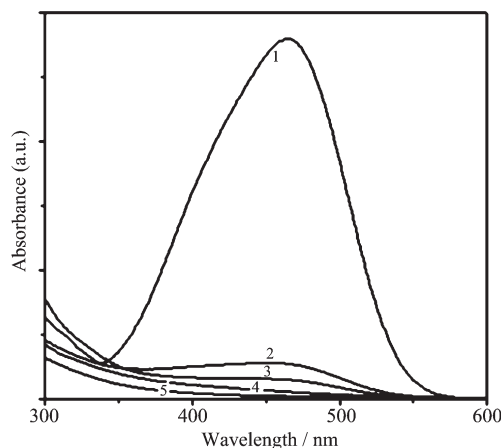
Fig.3 Absorbance-concentration standard curve of methyl orange solution

计算得出吸光度 A 与浓度 $C(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$ 的关系式如下:

$$A = -0.00296 + 0.0732C \quad (3)$$

因此,可以通过测定甲基橙在 464 nm 处的吸光度,采用公式(1)得到甲基橙的脱色率,从而得到金属纳米簇对甲基橙降解的光催化效率。

将表 1 中所制备的纳米簇配成浓度为 $4 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶胶,分别取 1 mL 作为光催化剂降解甲基橙,光照 24 h 后各样品的 UV-Vis 吸收光谱如图 4 所示,通过吸收光谱得到溶液脱色率如表 2 所示。



1: without catalyst, 2~4: AgBr nanocluster catalysts with the addition of the same moles of 1.9, 2.1, 2.4 and 2.6 nm, respectively
图 4 不同粒径的 AgBr 纳米簇光催化甲基橙的降解后溶液的紫外-可见吸收曲线

Fig.4 UV-Vis absorption spectra of methyl orange solution after degradation using AgBr nanoclusters with different size as photocatalyst

表 2 AgBr 纳米簇催化剂的尺寸及样品的脱色率比较

Table 2 Size of AgBr nanoclusters and degradation efficiency of methyl orange

Sample	1	2	3	4	5
Diameter of AgBr nanoclusters / nm		2.6	2.4	2.1	1.9
Addition of AgBr nanoclusters / mg		0.75	0.75	0.75	0.75
Absorbance	1.431 2	0.142 3	0.098 3	0.033 2	0.013 8
Degradation efficiency / %	2.1	90.2	93.2	97.7	98.9

从表 2 可以看出,分别以粒径为 1.9、2.1、2.4、2.6 nm 的 AgBr 纳米簇作为光催化剂降解甲基橙时,各样品的脱色率都在 90% 以上,而同比空白样品的脱色率为 2.1%,说明 PAMAM 树形分子模板包覆的 AgBr 纳米簇具有较高的催化能力和催化效率,也表明 PAMAM 树形分子的存在没有抑制 AgBr 纳米簇的催化能力。各样品的脱色率随着 AgBr 纳米簇的尺寸减小而增大,说明 AgBr 纳米簇越小,催化能力越强,这主要来源于量子限域效应。量子点尺

寸越小,量子尺寸效应越显著,能隙变得更宽,价带电位变得更正,导带电位变得更负,从而增加了光生电子和空穴的氧化还原能力,提高了 AgBr 光催化氧化甲基橙的活性。并且量子点越小,表面原子比例越高,吸附甲基橙分子的比例越大,使催化能力大大增强。

3 结 论

(1) 由于 Ag^+ 与半代 PAMAM 内部的叔氨基和酰

氨基配位, 因此以 PAMAM 树形分子为模板制备 AgBr 纳米簇时, 树形分子起“内模板”作用, 制备的 AgBr 纳米簇包覆于树形分子内部, 纳米簇粒径小、尺寸分布窄且稳定性好。通过改变 Ag^+ 与树形分子的比例, 可以得到粒径不同的 AgBr 纳米簇, 故通过改变 $\text{Ag}^+:\text{G4.5-COOCH}_3$ PAMAM 树形分子物质的量的比可以精确控制 AgBr 纳米簇的尺寸大小, 满足不同的应用需求。

(2) AgBr 纳米簇/PAMAM 树形分子纳米复合材料在光催化降解甲基橙方面具有优异的光催化能力。并且 AgBr 纳米簇的粒径越小, 光催化能力越强。这源于量子限域效应, 纳米簇越小, 光生电子和空穴的氧化-还原能力越强, 表面原子比例越高, 从而使纳米簇的催化能力大大增强。

参考文献:

- [1] Peng F, Chen S H, Zhang L, et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **2005**, **21**(9):944~948
- [2] Spanhel L, Weller H, Henglein A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, **109**(22):6632~6635
- [3] Ashokkumar M, Marignier J. *International Journal of Hydrogen Energy*, **1999**, **24**:17~20
- [4] Crooks R M, Zhao M, Sun L, et al. *Acc. Chem. Res.*, **2001**, **34**:181~190.
- [5] Chechik V, Zhao M, Crooks R M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, **121**:4910~4911
- [6] Zhao M, Crooks R. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, **38**:364~366
- [7] LI Guo-Ping(李国平), LUO Yun-Jun(罗运军), XU Hou-Cai(徐厚才), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chin. J. Inorg. Chem.)*, **2003**, **19**(11):1212~1216
- [8] Brus L. *J. Chem. Phys.*, **1984**, **80**(9):4403~4409
- [9] <http://www.dendritech.com/pamamdendrimer>