

油水自组装制备 Ag@AgBr/BiOBr 高效可见光催化剂

安伟佳¹ 刘 利¹ 李炘楠² 林双龙¹ 胡金山¹ 梁英华^{*,1} 崔文权^{*,1}

(¹ 河北联合大学化学工程学院, 河北省无机非金属材料重点实验室, 唐山 063009)

(² 第三军医大学学员 8 营, 重庆 400038)

摘要: 采用油水自组装法制备 Ag@AgBr 表面修饰三维花状结构 BiOBr 复合光催化剂(Ag@AgBr/BiOBr), 利用 XRD、SEM、TEM、EDX、DRS、XPS、PL 及 EIS 等手段对光催化剂的结构和性能进行了表征, 并研究了可见光下降解亚甲基蓝(MB)的催化性能。研究表明: Ag@AgBr 粒径约为 20 nm, 均匀分散在花状微球 BiOBr 表面上; 贵金属 Ag 的表面等离子体效应可显著增强可见光利用率, 并有效促进光生电子空穴对的分离, Ag@AgBr(15wt%)/BiOBr 光催化剂展现出最优的催化活性, 可见光照射 30 min 对 MB 的降解率将近 90%, 淬灭实验表明 $\cdot\text{O}_2^-$, h^+ 和 Br^0 均为活性物种。结合理论分析与实验结果提出复合光催化剂的降解机理。

关键词: 油水自组装; Ag@AgBr/BiOBr; 光催化; 降解; 可见光

中图分类号: O643.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2015)02-0329-09

DOI: 10.11862/CJIC.2015.042

Oil-in-Water Self-assembled Ag@AgBr/BiOBr: a Highly Efficient Visible Light Photocatalyst

AN Wei-Jia¹ LIU Li¹ LI Xin-Lei² LIN Shuang-Long¹ HU Jin-Shan¹

LIANG Ying-Hua^{*,1} CUI Wen-Quan^{*,1}

(¹ College of Chemical Engineering, Hebei United University, Hebei Provincial Key

Laboratory of Inorganic Nonmetallic Materials, Tangshan, Hebei 063009, China)

(² Battalion Eight of Cadet Brigade, Third Military Medical University, Chongqing 400038, China)

Abstract: A highly efficient photocatalyst consisting of Ag@AgBr nanoparticles decorated by three-dimensional flower-like hierarchical BiOBr (Ag@AgBr/BiOBr) were synthesized via a facile oil-in-water self-assembly method and applied to decontaminate methylene blue (MB) solution. The photocatalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), Scanning electron microscopy (SEM), Transmission electron microscopy (TEM), Energy dispersive X-ray (EDX), UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy (DRS) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), photoluminescence (PL) photocurrent and electrochemical impedance spectra (EIS) measurement. The results showed that the Ag@AgBr nanoparticles possessed average diameters of 20 nm, and were tightly adhered to the surface of the BiOBr. Ag@AgBr/BiOBr composites enhanced the visible light absorption efficiency and efficiently accelerated the separation of the photogenerated charge carriers due to the surface plasmonic resonance. Meanwhile, the Ag@AgBr(15wt%)/BiOBr composite photocatalyst showed the highest degradation rate, and about 90% of MB could be degraded under visible light irradiation for 30 min. Additionally, studies performed using radical scavengers indicated that $\cdot\text{O}_2^-$, h^+ and Br^0 acted as the main reactive species. On the basis of experimental and theoretical results, the photocatalytic mechanism was proposed.

Key words: oil-in-water self-assembly; Ag@AgBr/BiOBr; photocatalytic; degradation; visible light

收稿日期: 2014-08-23。收修改稿日期: 2014-11-20。

国家自然科学基金项目(No.51202056, 51372068), 河北省杰出青年科学基金(No.B2014209304), 河北省自然科学基金钢铁联合研究基金(No.B2014209314)和河北省引进留学人员资助项目。

*通讯联系人。E-mail: wkcu@163.com, liangyh@heuu.edu.cn

0 引言

光催化技术作为环境友好型技术,在环境保护和能源开发方面展现出巨大的潜力^[1-2]。最近具有等离子体共振效应的新型光催化材料引起研究者的广泛关注^[3]。 Ag@AgX ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)^[4-5]作为一种新型等离子体共振光催化剂,结合了贵金属的表面等离子体共振效应、金属半导体接触和半导体光催化材料的特性,显著增强了对可见光的吸收,有效解决了传统光催化剂太阳能利用率低的问题,在有机污染物降解方面展现出优异的催化性能。但是 Ag@AgX 本身存在易团聚,分散性较差,比表面积低等问题^[6],进一步提高其催化效率,还需要解决两方面关键问题:(1) 可见光下光生电荷的高效分离。(2) 提高催化剂的分散性,增加接受光照面积及活性吸附位,促进光生电荷的转移。研究者们^[7-9]曾将 Ag@AgX ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 材料与半导体结合制备出等离子体共振复合光催化材料,集中了等离子体光催化材料和复合材料的优点,可在 Ag@AgX 与半导体之间形成电荷转移,提高光生电子-空穴的分离效率。这些研究多集中于将等离子体共振光催化剂与半导体表面复合来提高光生载流子的分离效率,而对催化剂尺寸控制的研究还有待于更深入研究。

三维花状微球结构 BiOBr 在降解有机污染物方面展现出优异的催化性能^[10]。较大的比表面积,提供更多的反应活性位点,特有的花状结构通过光散射效应可有效提高可见光的利用率,同时有效降低电子空穴复合^[11]。然而单体 BiOBr 存在可见光响应范围小以及量子利用率低的问题^[12],对其进行改性可进一步提高光催化活性。研究者将 Ag@AgX 与 BiOX 体系半导体复合^[13],实现了:(1) 利用 Ag 纳米粒子的等离子体共振效应作用显著提高可见光利用率,(2) 复合物较大的比表面积提高光的吸收效率,(3) 半导体匹配的能级结构极大的促进光生载流子的分离,因此这类光催化材料的活性得到了较大提高。 Ag@AgCl/BiOCl 与 Ag@AgI/BiOI 复合光催化剂均有合成报道,并具有较好的催化活性^[14-15]。

尺寸可控的 Ag@AgX/BiOX 是提高光催化活性的前提。 Huang 等^[16]利用 BiOBr 纳米片作为前驱体,与 AgNO_3 溶液通过离子交换得到 Ag@AgBr/BiOBr 复合光催化剂,具有良好的光催化活性,在 Ag@AgBr/BiOBr 材料制备方面具有重要意义,但是制备过程较为耗时^[17],并且 Ag@AgBr 粒径较大,不

利于光照的接收。 Luo 等^[18]采用微波法制备 Ag@AgBr/BiOBr 复合物,极大的缩短复合材料的制备时间,提高了复合物的结晶性,但是微波制备过程机理不明朗,制备过程中形貌尺寸不可控性等限制了其广泛应用性,微波法制备材料的行为机制仍值得进一步研究探索。因此发展高效便捷的新方法实现对尺寸的调控是关键问题。

油水自组装法是近年来发展的一种有效的尺寸控制合成方法,通过将主/客体粒子分散于油/水两相中避免了大面积接触,可有效实现对纳米粒子尺寸的控制。 Zhu 等^[19]采用油水自组装法成功制备了纳米尺寸可控的 Ag@AgBr/GO 复合材料,证明了油水自组装法在纳米材料可控合成中的巨大优势。而到目前为止还未见油水自组装法应用于 Ag@AgX/BiOX 体系的合成中。因此本文采用油水自组装法制备了尺寸可控的 Ag@AgBr/BiOBr 复合光催化材料,可见光下 Ag@AgBr/BiOBr 复合光催化剂降解 MB 活性得到极大的提高,并具有出色的稳定性,结合活性物种的研究,探讨了复合物可见光下降解 MB 的催化机理。

1 实验部分

1.1 光催化剂的制备

花状微球 BiOBr 的制备采用溶剂热法。称取 1.94 g $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 与 2.14 g CTAB 溶于适量乙二醇中。将所得的溶液转移至一个 90 mL 里衬聚四氟乙烯的不锈钢反应釜,140 °C 下反应 8 h。将所制备的是沉淀物进行离心,产物分别用去离子水、乙醇洗涤,于 80 °C 下干燥 10 h,干燥后在 400 °C 下焙烧 4 h 即得花状 BiOBr 催化剂。

采用油水自组装法(水包油)制备 Ag@AgBr/BiOBr : 称取 0.5 g BiOBr 和 0.05 g NaOH 溶于适量水中得溶液 A,随后称取 0.045 g AgNO_3 溶于适量水中,将其缓慢加入溶液 A 中,搅拌 30 min 后得溶液 B,再称取 0.12 g CTAB 溶于适量 CCl_4 溶液中,将其缓慢加入 B 溶液中,搅拌 30 min 后在卤素灯照射下进行光还原 30 min。最后将所得混合液过滤,用水和无水乙醇洗涤,并将所得样品在 80 °C 下干燥 10 h。单体 Ag@AgBr 颗粒同样采用油水法制备,类似 Ag@AgBr/BiOBr 的制备步骤只是未加入 BiOBr 。

另外,采用沉淀法制备 Ag@AgBr/BiOBr 复合光催化剂作为对照,所制样品记为 P- Ag@AgBr/BiOBr 。

1.2 催化剂的表征

催化剂的晶体结构和物相分析采用 D/MAX2500PC 型 X 射线衍射仪(XRD)进行分析,辐射源 Cu 靶 $K\alpha$ 射线($\lambda=0.154\ 18\ \text{nm}$),工作电压 40 kV、电流 100 mA,石墨单色器,扫描范围 $4^\circ\sim 90^\circ$ 。采用 S-4800 场发射扫描电子显微镜(SEM)观察样品的整体形貌,使用 JEM-2010 型透射电子显微镜(TEM)观察催化剂样品形貌和粒径尺寸,加速电压为 200 kV。利用 Noran7 型 X 射线能谱仪(EDX)进行样品微区成分分析。采用 UV1901 型紫外-可见漫反射光谱仪(UV-Vis)测定催化剂的光吸收特性, BaSO_4 作参比物,扫描波长范围 230~800 nm。使用 Quanta-chrome 公司的气体吸附分析仪(NOVA4200)测量催化剂的比表面积,测量方法为 Brunauer-Emmett-Teller 方法(BET),吸附气体为 N_2 ,液氮温度为 77.3 K。使用 F7000 型分子荧光光谱仪(PL)对催化剂进行荧光发射光谱分析,激发波长为 250 nm。X 射线光电能谱(XPS)测定催化剂表面各元素的化学状态。采用 CHI-660B 电化学工作站进行光电流与交流阻抗(EIS)分析。

1.3 活性测试

光催化降解有机物反应在光催化反应器中进行,反应器容积为 250 mL,反应器夹套内通入循环冷却水,使反应温度恒定在 $(25\pm 2)^\circ\text{C}$ 。使用 250 W 卤素灯提供可见光光源,光源与样品间的距离约为 10 cm。卤素灯与反应器间加入 $7\ \text{cm}\times 7\ \text{cm}$ 滤光片,滤除 420 nm 以下紫外光。量取 100 mL 浓度为 $10\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的亚甲基蓝溶液于反应器中,加入催化剂,磁力搅拌使催化剂呈悬浮状态。暗反应 30 min,待催化剂与染料达到吸附-脱附平衡后,打开光源,每隔 15 min 取定量溶液,经离心分离后,取上清液用 TU-1901 型紫外可见分光光度计进行光谱扫描测定亚甲基蓝溶液的吸光度,分析反应前后溶液浓度的变化。亚甲基蓝溶液的降解率由以下公式计算得出:

$$D = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: C_0 为 MB 溶液的初始浓度 ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$); C 为 t 时刻 MB 溶液浓度 ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

图 1 为所制备样品的 XRD 图。观察单体 BiOBr

可知,在 $10.9^\circ, 25.2^\circ, 31.7^\circ, 32.2^\circ, 46.2^\circ$ 与 57.1° 出现较强的衍射峰,分别对应 BiOBr 晶体的(001),(101),(102),(110),(200)与(212)晶面,所制备的 BiOBr 单体为四方晶型,与标准卡片(JCPDS 09-0393)一致。Ag@AgBr 的 XRD 分别在 $26.72^\circ, 30.96^\circ, 44.34^\circ$ 与 55.04° 出现衍射峰,对应于 Ag@AgBr 晶体的(111),(220),(004)与(222)晶面,属于立方晶系,对应(JCPDS 06-0438)标准卡片。另外,在 64.5° 出现衍射峰对应着颗粒 Ag 的(220)晶面,这是由于部分 Ag^+ 在光照下被还原为 Ag^0 。单体 BiOBr 与 Ag@AgBr 衍射峰均较为尖锐,说明两者均具有较好的结晶性。Ag@AgBr/BiOBr 复合物的衍射峰与单体 BiOBr 基本相似,同时衍射峰没有明显的偏移,说明 Ag@AgBr 纳米颗粒的沉积没有改变 BiOBr 的晶型结构与晶格间距^[20]。进一步对比复合物的衍射峰,发现随着 Ag@AgBr 含量的增加,复合物中逐渐出现 Ag@AgBr 的衍射峰,其中(200),(004),(222)等主要晶面的衍射强度逐渐增强。将 AgBr 在 30.96° 的衍射峰进行局部放大,明显观察到这一现象,综上证明 Ag@AgBr 与 BiOBr 成功复合。

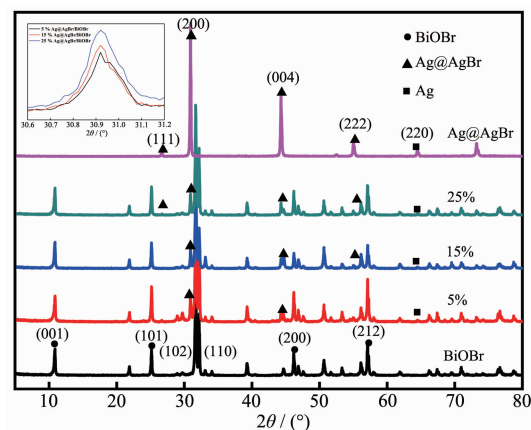


图 1 BiOBr、Ag@AgBr 和 Ag@AgBr/BiOBr 的 XRD 图
Fig.1 XRD patterns of BiOBr, Ag@AgBr and Ag@AgBr/BiOBr

催化剂的形貌结构可通过 SEM 与 TEM 等获得。图 2(a)为采用溶剂热法制备的 BiOBr,可看出样品在宏观上为三维花状结构,是由二维片状结构自花瓣中心呈放射状向外延伸生长组成,粒径在 3~5 μm 左右。图 2(b)为 Ag@AgBr 的形貌图,Ag@AgBr 为大约由 100 nm 左右的粒子聚合在一起形成不规则的团聚体。图 2(c)为油水自组装法制备的 Ag@AgBr/BiOBr 的形貌图,Ag@AgBr 粒径在 20 nm 左右,均匀分散在 BiOBr 的表面,对主体花状微球没

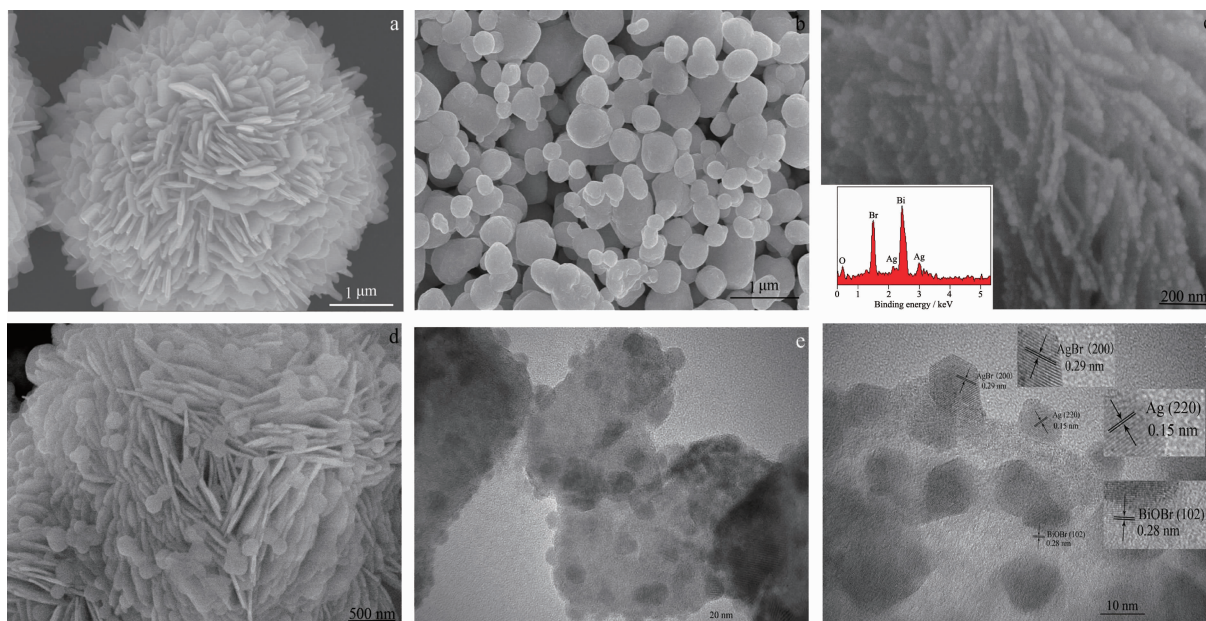


图 2 (a) BiOBr, (b) Ag@AgBr, (c) Ag@AgBr/BiOBr, (d) P-Ag@AgBr/BiOBr 的 SEM 图, (e, f) Ag@AgBr/BiOBr 的 TEM 图和 HRTEM 图

Fig.2 SEM images of prepared photocatalysts: (a) BiOBr; (b) Ag@AgBr; (c) Ag@AgBr/BiOBr; (d) P-Ag@AgBr/BiOBr; (e, f) TEM and HRTEM images of Ag@AgBr/BiOBr

有影响。作为对比,采用沉淀法制备的 P-Ag@AgBr/BiOBr(图 2(d))中 Ag@AgBr 粒径较大(100~200 nm)且分散性较差,这是因为油水两相的同时存在有效抑制 Ag@AgBr 的团聚,实现对产物粒径的控制,获得尺寸更为均匀的纳米颗粒^[21]。同时与表面活性剂构成的微乳体系可极大提高复合物的分散性^[22]。另外与 Ag@AgBr/GO 复合物中相比,BiOBr 更能有效的实现对 Ag@AgBr 粒径的控制,其花状微球的单片层可充当隔板来抑制 Ag@AgBr 纳米颗粒的团聚^[17],提高分散性。与采用离子交换法以及微波法对比^[17,19],油水法制备出粒径小且分布均匀的 Ag@AgBr 颗粒,更好的利用 Ag@AgBr 的小尺寸效应来提高复合物的比表面积,增强对底物的吸附能力;同时光生电子从晶体内部扩散到表面的时间缩短,电子与空穴的复合几率减小,有利于提高光催化活性^[23]。图 2(c)插图 Ag@AgBr/BiOBr 的 X 射线能谱图(EDX),图中包括 Bi、O、Ag 和 Br 元素的峰,证实了复合物中对应元素的存在。从复合物的透射电镜图中可发现(图 2(e)),Ag@AgBr 颗粒均匀的附着在 BiOBr 某一单片层的表面上,具有紧密的界面接触,可有效实现光生电子-空穴对的快速分离,极大的促进复合物的光催化性能。从高分辨透射电镜图可清晰可以看到复合物中的晶格条纹,说明样品具有良好的结晶度。如图 2(f)可看出不同的晶格条

纹,晶格间距为 0.29、0.15、0.28 nm,结合 XRD 分析,分别对应 Ag、AgBr 与 BiOBr 的 (220)、(200)和 (102)晶面,该结果有力的证明 Ag@AgBr 纳米颗粒紧密的附着在 BiOBr 的单片层上。

图 3 为样品的紫外-可见漫反射图谱,样品的带隙可由吸收带边估算得到。从图中可以看出,BiOBr 的吸收带边约为 450 nm,对可见光有一定的吸收作用。BiOBr 表面修饰 Ag@AgBr 之后,吸收带边可拓展到 505 nm 左右。这是由于 AgBr 表面 Ag 纳米粒子具有明显的表面等离子体效应,可提高复合物对可见光的利用率。此外,Ag@AgBr 含量对可

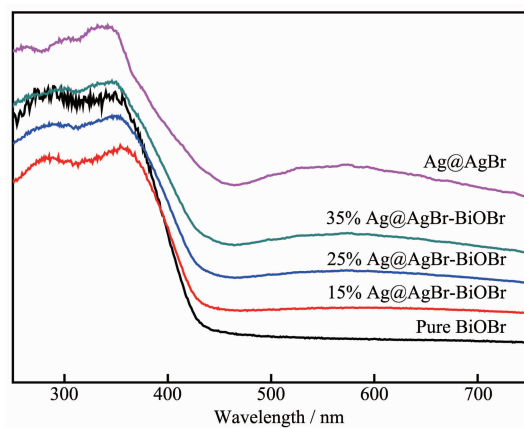


图 3 催化剂紫外-可见漫反射光谱图

Fig.3 UV-Vis diffuse absorption spectra of photocatalysts

见光利用具有重要作用,随着 Ag@AgBr 含量的增加,吸收带边单调红移,可见光吸收强度也逐渐增加,且表面等离子效应的特征峰也明显增强。单体 Ag@AgBr 在 450~800 nm 之间具有强烈的可见光吸收,源于 Ag 粒子的等离子体共振效应。

X 射线光电子能谱分析主要用于确定催化剂表面的化学组成剂表面元素的化学状态。图 4 分别为 Ag@AgBr/BiOBr 样品中的 Ag3d、Bi4f、Br3d 和 O1s 的 XPS 谱图。由图 4(a)可知,Ag3d 的 XPS 谱图在 373.7 eV 和 367.7 eV 出现 2 个峰,分别对应 Ag3d_{3/2} 和 Ag3d_{5/2}。同时,Ag3d_{3/2} 在 373.25 eV 和 374.13 eV 处裂分为 2 个峰,Ag3d_{5/2} 在 367.28 eV 和 368 eV 处裂分为 2 个峰。根据文献分析^[24-25],在结合能 373.25 eV 和 367.28 eV 处的峰对应与 Ag⁺,而在结合能 374.13 eV 和 368 eV 处的峰对应与单质 Ag⁰。这是由于在 Ag@AgBr/BiOBr 样品中,Ag 元素的结合能要根据周围的化学环境所决定,Br 元素电负性很强,得到电子变为 Br⁻,与 Ag⁺结合后增大了 Ag⁺周围的电子云密度,屏蔽作用增加,从而使得

Ag⁺的电子结合能低于 Ag⁰的电子结合能,该结果同时说明在可见光的照射下,部分 Ag⁺被还原为单质 Ag 并附着在其表面^[29]。图 4(b)为 Bi4f 的 XPS 谱图,可明显看到在 159.12 eV 与 164.47 eV 处出现 2 个强峰,分别对应于 Bi4f_{7/2} 与 Bi4f_{5/2},Bi4f 轨道的自旋轨道分裂能为 5.4 eV,所对应价态为 Bi³⁺^[22-23]。样品中 Br3d 结合能如图 4(c)所示,在结合能为 68.3 eV 处出现了吸收峰,进一步分裂为 2 个典型峰,分别对应 Br3d_{3/2}(69 eV)与 Br3d_{5/2}(68.17 eV),证明 Br 元素对应 Br⁻^[9]。图 4(d)是 O1s 的 XPS 图,在 530.15 eV 出现较大的吸收峰,并在 530.1 eV 和 532.6 eV 裂分为 2 个峰,分别对应晶格氧与羟基氧^[20],羟基氧的特征峰说明复合物表面存在微量水分子,晶格氧的特征峰证明了 Bi-O-Br 结构的存在。

分子荧光光谱是由电子-空穴对复合引起的荧光发射光谱,能反映出样品对载流子迁移率和捕获率的影响^[27]。如图 5(a)所示,分子荧光的激发波长为 250 nm,在 340~480 nm 波长范围内,BiOBr 有强烈的发射峰,这是由于 BiOBr 的价带空穴与导带电子

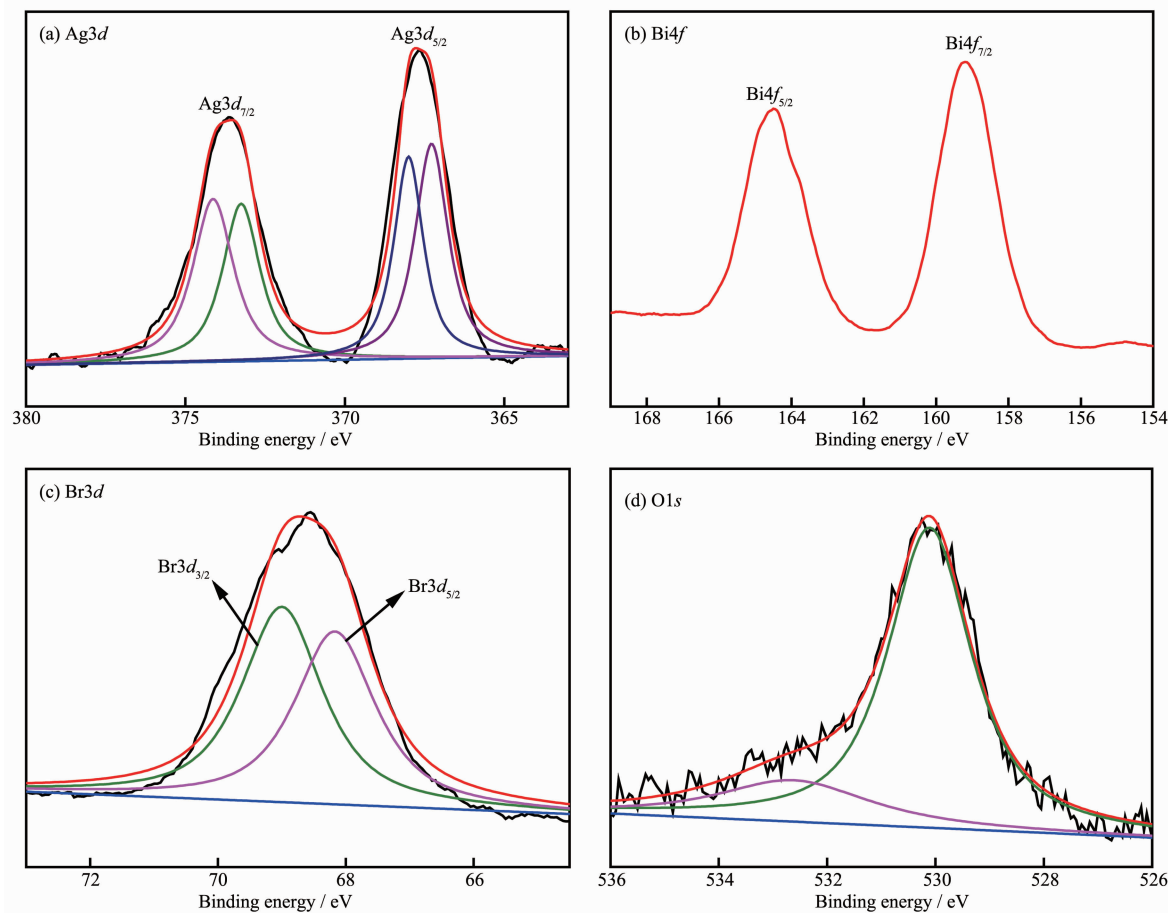


图4 Ag@AgBr/BiOBr 催化剂的 XPS 谱图

Fig.4 High-resolution XPS spectra of the Ag@AgBr/BiOBr sample

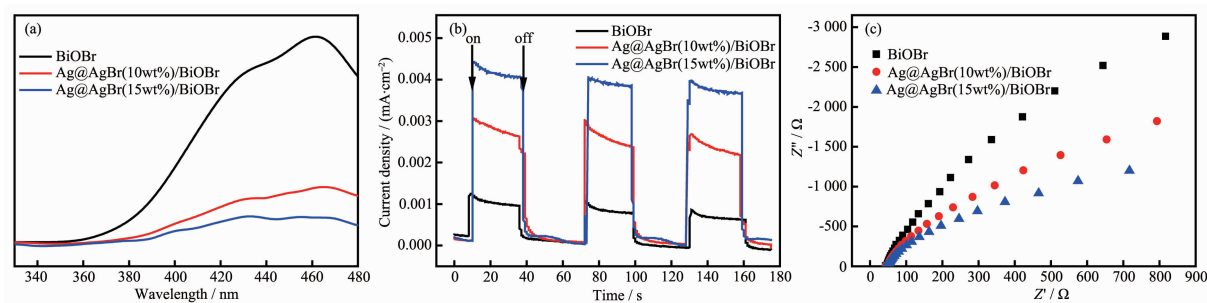


图 5 (a) 催化剂的分子荧光光谱图, (b) 光电流谱图, (c) 交流阻抗谱图

Fig.5 (a) Fluorescence spectra of photocatalysts; (b) Transient photocurrent response for the composite;

(c) Electrochemical impedance spectroscopy for the composite

复合造成的。当 Ag@AgBr 纳米粒子修饰 BiOBr 后, 复合物发射峰的位置基本不变, 但是荧光光谱强度明显减弱, 说明 Ag@AgBr 纳米粒子与主体结构 BiOBr 相互作用, 改变了光生载流子的转移路径, 有效的抑制了光生电子-空穴的复合。

为了更加直观的观察光生载流子的迁移状况, 对 BiOBr 和 Ag@AgBr/BiOBr 样品进行了光电测试。图 5(b) 为样品的光电流测试结果, 样品在黑暗条件下基本没有电流响应, 在可见光的照射下样品均能产生稳定的光电流。较大的光电流强度意味着较强的光生电子转移速率^[28], 说明 Ag@AgBr 修饰 BiOBr 后可有效提高复合物光生电子空穴的分离效率。图 5(c) 是样品的交流阻抗(EIS)谱图。Nyquist 曲线半径的大小反映了电极表面反应速率^[29]。在相同的频率下, 弧形半径越小说明电极表面反应速率越大, 从图 5(c) 中明显可以看出复合物的交流阻抗半径小于单体 BiOBr 的, 意味着 Ag@AgBr/BiOBr 电极上具有更快的电极反应速率, 有利于光生载流子的分离, 通过对比 PL, 光电流, EIS 分析结果可以得知, 三者

分析结果一致, 表明 Ag@AgBr 的引入可极大的促进光生载流子的分离, 有利于提高复合物的光催化活性。

2.2 光催化活性

以 MB 为目标降解物, 考察催化剂的光催化活性。0.1 g 催化剂加入到 100 mL (10 mol·L⁻¹) 的 MB 溶液中, 可见光照射 60 min 进行活性测试。图 6(a) 为不同样品可见光下降解 MB 的活性对比图。由图可知, Ag@AgBr/BiOBr 复合光催化剂对 MB 的吸附性能以及染料在可见光下的自降解过程均可以忽略, 说明亚甲基蓝褪色的过程主要归因于光催化降解作用。基于 Ag 粒子的等离子体共振效应以及较高的电子空穴分离效率, 催化剂在 30 min 内对亚甲基蓝的降解率将近 90%, 与单体 Ag@AgBr 与 BiOBr 相比, 活性分别提高了 3.9 和 2.4 倍。另外 Ag@AgBr/BiOBr 复合物较 P-Ag@AgBr/BiOBr 和 Ag@AgBr/GO 展现出更优的催化活性, 这是因为油水自组装法制备可实现对 Ag@AgBr 粒径的控制, 极大的促进 Ag@AgBr 的分散性, 增大了接受光照面积

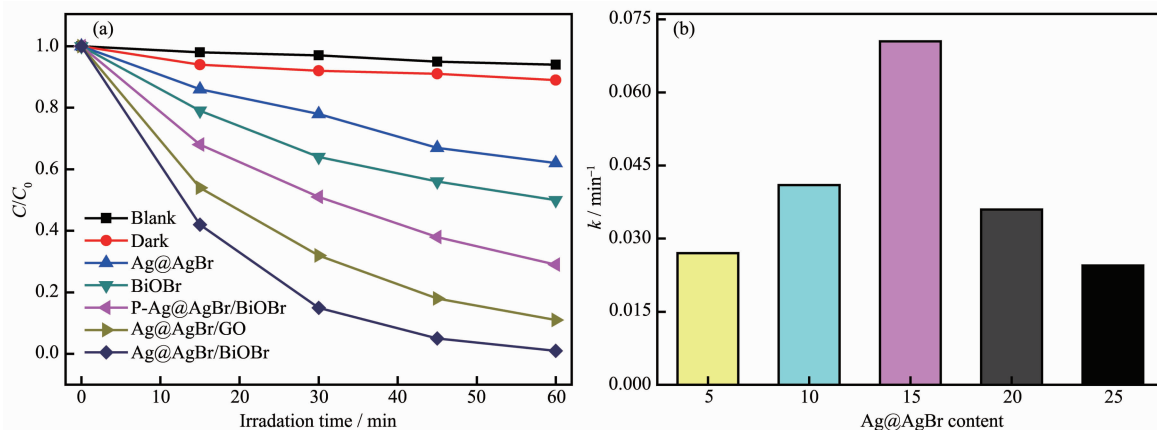


图 6 (a) 样品可见光降解亚甲基蓝活性对比图; (b) 不同含量 Ag@AgBr 复合光催化剂的一阶速率常数

Fig.6 (a) Comparison of photocatalytic activities of as-prepared samples for the degradation of MB; (b) First-order rate constant of the Ag@AgBr/BiOBr composite photocatalysts with various content of Ag@AgBr

进而提供更多的活性位点。与 Ag@AgBr/GO 复合物相比, BiOBr 自身作为一种催化性能良好的可见光催化剂, 花状微球存在的光散射作用可进一步提高可见光利用率^[1]; 同时花状微球结构 BiOBr 的单片层可充当隔板来抑制 Ag@AgBr 纳米颗粒的团聚, 实现对 Ag@AgBr 的粒径控制, 充分利用 Ag@AgBr 的小尺寸效应; 另外 Ag@AgBr/BiOBr 作为一种复合半导体, 两者之间耦合的能级结构以及紧密的界面接触可实现光生载流子的迅速迁移, 可协同促进复合物的光催化性能。

根据 Langmuir-Hinshelwood 动力学模型, 一般认为, 光催化氧化降解有机物反应符合一级速率方程^[4]:

$$\ln \frac{C_0}{C} = kt \quad (2)$$

式中 k 为准一级速率常数 (min^{-1}), C_0 为亚甲基蓝的初始浓度 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), C 为 t 时刻亚甲基蓝的浓度 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)。图 6(b) 为不同 Ag@AgBr 修饰量光催化剂降解亚甲基蓝的一阶速率常数, 可明显看出 Ag@AgBr 含量对于促进复合物的光催化活性有重要作用, 两者复合存在一个最佳量。当修饰量为 15wt% 时, 催化剂的降解速率常数最大, 这是因为在合适的修饰量下, Ag@AgBr 纳米颗粒均匀的分散在 BiOBr 的表面, 有效实现对复合物活性位点的调控, 并且具有最大的电子空穴分离效率, 有助于提高催化活性。

以上结果证明 Ag@AgBr/BiOBr 复合光催化剂可作为一种高效的可见光催化材料, 同时催化剂的重复利用在实际应用中至关重要。图 7 为 Ag@AgBr (15wt%)/BiOBr 循环使用降解亚甲基蓝溶液 (100

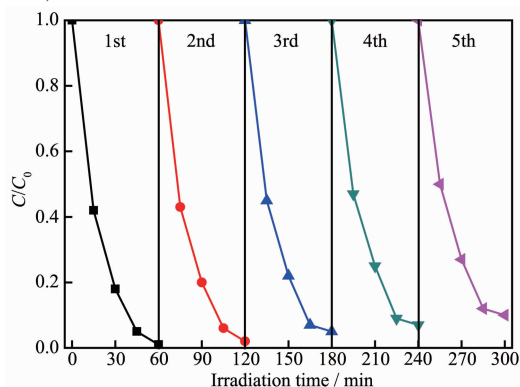


图7 Ag@AgBr(15wt%)/BiOBr 循环使用次数对降解亚甲基蓝的影响

Fig.7 Cycling runs in photocatalytic degradation of MB in the presence of Ag@AgBr(15wt%)/BiOBr

mL, $10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 的稳定性测试结果, 从图中可以看出 5 次循环使用后, 降解率没有明显的变化, 这可能是因为光照过程中在 AgBr 表面的 Ag^0 纳米粒子促进了光生电子的有效分离; 同时 Br^0 自由基的存在也可氧化亚甲基蓝, 生成 Br, 进而再与 Ag^+ 结合生成 AgBr, 维持催化剂的稳定性。综合分析, 采用油水自组合法 Ag@AgBr/BiOBr 复合光催化剂展现出优异的光催化活性以及稳定性, 在以后应用中有着巨大的潜力。

2.3 机理分析

为了阐明 Ag@AgBr/BiOBr 复合物的光催化机理, 考察了光降解过程中活性物种的影响。图 8 为加入不同淬灭剂后对表观速率常数的影响^[5], 其中羟基自由基可被异丙醇(IPA)捕获, EDTA-2Na 充当空穴捕获, 通过持续通入 N_2 赶走溶液体系中的溶解氧来检测 $\cdot\text{O}_2^-$ ^[30]。如图所示, 不同捕获剂对速率常数有较大的影响; IPA 的加入使降解速率有所下降, 说明 Ag@AgBr/BiOBr 降解 MB 过程中可能有 $\cdot\text{OH}$ 产生, 但并不是体系中主要活性物种。EDTA-2Na 作为 h^+ 淬灭剂, 加入后极大的抑制降解过程, 说明 h^+ 为反应体系的主要活性物种, 空穴具有极强的氧化能力可直接参与 MB 的降解过程^[31], 也可与 AgBr 反应生成具有强氧化性的 Br^0 , Br^0 同时可作为活性物种, 氧化 MB 溶液后自身被还原为 Br^- , 再与 Ag^+ 结合生成 AgBr, 从而维持其稳定性。当通入 N_2 时, 对速率常数有较大的影响, 说明 $\cdot\text{O}_2^-$ 同样作为反应的主要活性物种, 对降解过程有重要影响。淬灭实验说明 $\cdot\text{O}_2^-$, h^+ 和 Br^0 是降解过程的主要活性物种。

复合物的比表面积对光催化活性有很大影响, 比表面积越大, 对底物的吸附降解能力越强, 同时具有更多的活性位点。比表面积对比实验表明, 采

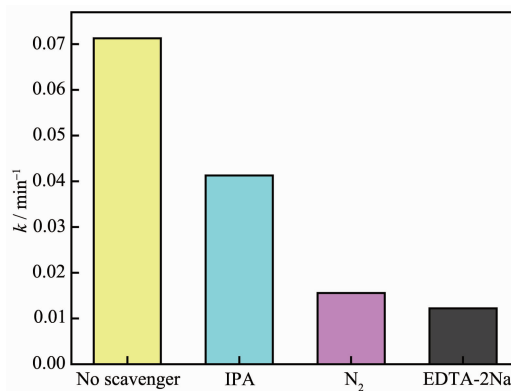


图8 捕获剂对 Ag@AgBr/BiOBr 催化剂活性的影响

Fig.8 Capture agent of Ag@AgBr/BiOBr catalyst activity

用油水自组装法制备的 $\text{Ag@AgBr}(15\text{wt}\%)/\text{BiOBr}$ 复合物的比表面积为 $14 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 远高于单体 BiOBr , 同样高于沉淀法制备的 ($11 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), 进一步说明油法可实现对 Ag@AgBr 形貌粒径的控制, 使其高度分散的花状微球 BiOBr 的表面提供更多的接触位点以及反应活性中心, 大幅度促进复合光催化剂的光催化性能。

$\text{Ag@AgBr}/\text{BiOBr}$ 作为一种复合半导体, 禁带宽度与能级结构对电子的激发、转移以及载流子的复合有重要影响, 是光催化活性的决定性因素。Ye^[13]报道了 Ag 颗粒在 $\text{Ag}/\text{AgX}/\text{BiOX}(\text{X}=\text{Cl}, \text{Br})$ 复合物降解中不同的作用, 指出 Ag 颗粒在 $\text{Ag@AgBr}/\text{BiOBr}$ 降解过程中充当桥梁实现对光生载流子的快速迁移。同样, Yu^[32]在 $\text{H}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{Ag}/\text{AgCl}$ 复合物中也提出 Ag 颗粒 Z 型结构可加速电荷转移来提高光催化活性。基于上述分析, 探索复合物在可见光下电荷转移和降解 MB 的机理, 如图 9。

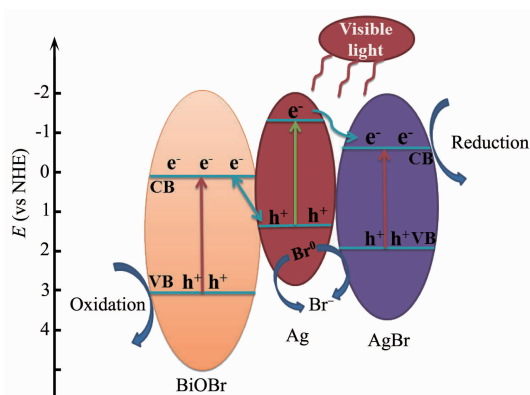


图 9 可见光下光生电子和空穴的分离机理

Fig.9 Suggested mechanism of photogenerated electrons-holes transfer under visible light

当光照射到复合物时, Ag 纳米粒子的等离子体共振效应显著增强复合物对可见光的利用率, Ag@AgBr 与 BiOBr 均会激发产生更多的电子-空穴对, 为提高复合物的光催化活性提供前提条件。 Ag 纳米粒子吸收可见光并产生电子和空穴对, 光生电子通过 Ag/AgBr 界面的肖特基势垒注入 AgBr 的导带, 空穴依然留在 Ag 纳米粒子上; BiOBr 受到可见光照射激发产生电子和空穴, 在紧密的界面接触下, BiOBr 表面的光生电子在肖特基势垒作用下快速传递到 Ag 纳米粒子表面与留在上面的空穴结合, 与 $\text{AgBr}-\text{Ag}-\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ^[8] 体系光生电子转移结果相似, 实现了光生电子在 BiOBr 上的富集和光生空穴在 AgBr 上的富集, 有效促进光生载流子的分离, 与

荧光, 光电流以及阻抗分析结果一致。

从光电化学的角度出发, AgBr 、 BiOBr 的导带电势分别为 -1.2 eV 和 0.3 eV ^[8,33], O_2 的标准还原电势为 -0.046 eV ^[34], 只有富集在 AgBr 导带上的电子可捕获吸附在催化剂表面的 O_2 生成 $\cdot\text{O}_2^-$, 从而降解有机污染物, 证明 $\cdot\text{O}_2^-$ 是在 AgBr 表面生成而非 BiOBr 导带生成。同时, 停留在 AgBr 价带的光生空穴可以与 Br^- 结合生成具有强氧化作用的 Br^0 自由基, 可攻击吸附在催化剂表面的有机物而自身被还原为 Br^- , 随后和 Ag^+ 结合重新生成 AgBr , 保证了体系的稳定性。此外, 由于 $\text{Bi}^{\text{V}}/\text{Bi}^{\text{III}}$ 的还原电势比标准的 $\cdot\text{OH}/\text{OH}^- (+2.38 \text{ eV})$ ^[35] 的还原电势更正, BiOBr 价带上的空穴不能使 OH^- 和 H_2O 生成具有极强氧化能力的羟基自由基 $\cdot\text{OH}$, 而是作为主要活性物种直接氧化降解有机污染物, 这与淬灭实验所证实的活性物种是一致的。

3 结论

本文采用油水自组装法成功制备了具有良好形貌和显著光催化降解活性的 $\text{Ag@AgBr}/\text{BiOBr}$ 复合光催化剂。实验结果表明 Ag@AgBr 颗粒约在 20 nm 左右, 均匀的附着在 BiOBr 花状微球上, Ag 纳米粒子的等离子体共振效应提高了 BiOBr 对可见光的利用率, 并极大促进光生载流子的分离, 最终提高复合物的光催化性能。结果表明, $\text{Ag@AgBr}(15\text{wt}\%)/\text{BiOBr}$ 复合物展现出最佳的催化性能, 在 30 min 内对亚甲基蓝的降解率将近 90% , 较单体来说有较大的提高; 同时复合物具有较高的稳定性。活性物种的考察证明复合物中自由基、空穴以及 Br^0 在光催化降解过程中起到重要作用。

参考文献:

- [1] Tong H, Ouyang S, Bi Y, et al. *Adv. Mater.*, **2012**, *24*(2):229-251
- [2] HU Teng(胡腾), YE Long-Qiang(叶龙强), LI Wen-Ling(李文玲), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2014**, *30*(8):1778-1782
- [3] Awazu K, Fujimaki M, Rockstuhl C, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*(5):1676-1680
- [4] An C H, Peng S, Sun Y G. *Adv. Mater.*, **2010**, *23*(22):2570-2574
- [5] Hu C, Peng T W, Hu X X, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*(2):857-862

- [6] Wang Y Q, Sun L, Fugetsu B. *J. Mater. Chem. A*, **2013**,**1**: 12536-12544
- [7] Mohammad R, Elahifard S R, Saeed H, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**,**129**(31):9552-9553
- [8] Zhang L S, Wong K H, Chen Z G, et al. *Appl. Catal. A*, **2009**,**363**(1):221-229
- [9] Wang P, Huang B, B, Qin X Y, et al. *Inorg. Chem.*, **2009**,**48**(22):10697-10702
- [10] Zhang J, Shi F J, Lin J, et al. *Chem. Mater.*, **2008**,**20**(9): 2937-2941
- [11] Liang Y H, Lin S L, Liu L, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2015**,**164**:192-203
- [12] Zhang H J, Yang Y X, Zhou Z, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2014**, **118**(26):14662-14669
- [13] Ye L Q, Liu J Y, Gong C Q, et al. *ACS Catal.*, **2012**,**2**(8): 1677-1683
- [14] Ao Y H, Tang H, Wang P F, et al. *Mater. Lett.*, **2014**,**131**: 74-77
- [15] Cao J, Zhao Y J, Lin H L, et al. *J. Solid State Chem.*, **2013**, **206**:38-44
- [16] Cheng H F, Huang B B, Wang P, et al. *Chem. Commun.*, **2011**,**47**(25):7054-7056
- [17] ZHU Ming-Shan(朱明山), CHEN Peng-Lei(陈鹏磊), LIU Ming-Hua(刘鸣华). *Prog. Chem.*(化学进展), **2013**,**25**(2/3): 209-220
- [18] Li T T, Luo S L, Yang L X. *J. Solid State Chem.*, **2013**,**206**: 308-316
- [19] Zhu M S, Chen P L, Liu M H. *ACS Nano*, **2011**,**5**(6):4529-4536
- [20] Zhu M S, Chen P L, Liu M H. *Langmuir*, **2012**,**28**:3385-3390
- [21] Cushing B L, Kolesnichenko V L, O' Connor C J. *Chem. Rev.*, **2004**,**104**(9):3893-3946
- [22] Cheng H F, Huang B B, Wang Z Y, et al. *Chem. Eur. J.*, **2011**,**29**(17):8039-8043
- [23] Cui W Q, An W J, Liu L, et al. *J. Hazard. Mater.*, **2014**, **280**:417-427
- [24] Zhang H, Wang G, Chen D, et al. *Chem. Mater.*, **2008**,**20**: 6543-6549
- [25] Wang P, Huang B B, Lou Z Z, et al. *Chem. Eur. J.*, **2010**, **16**:538-544
- [26] Yu K, Yang S G, He H, et al. *J. Phys. Chem. A*, **2009**,**113**(37):10024-10032
- [27] Ge L, Liu J. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2011**,**105**:289-297
- [28] Xu H, Yan J, Xu Y G, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2013**, **129**:182-183
- [29] Lü Y H, Liu Y F, Zhu Y Y, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2014**, **2**(23):1174-1182
- [30] Fu H B, Pan C S, Yao W Q, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, **109**(47):22432-22439
- [31] Wang Y J, Shi R, Lin J, et al. *Energy Environ. Sci.*, **2011**,**4**(8):2922-2929
- [32] Wang X F, Li S F, Ma Y Q, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2011**, **115**(30):14648-14655
- [33] Kong L, Jiang Z, Xiao T C, et al. *Chem. Commun.*, **2011**,**47**(19):5512-5514
- [34] Wang D F, Kako T, Ye J H. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**,**130**(9):2724-2725
- [35] Li Y L, Liu Y M, Wang J S, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2013**, **1**(27):7949-7956