

可见光响应光催化剂 Ag/AgCl@NH₂-UiO-66 的制备及其光催化性能

周 欣¹ 冯 涛¹ 高书涛^{*1} 杨亮亮¹ 王梓琛² 王 娜¹

刘聪颖¹ 冯 成¹ 商宁昭¹ 王 春^{*1}

(¹河北农业大学理学院,保定 071001)

(²南开大学化学学院,天津 300071)

摘要:采用气相扩散-沉积-光还原法制备了可见光响应复合光催化剂 Ag/AgCl@NH₂-UiO-66。通过X射线衍射(XRD)、电子扫描显微镜(SEM)、X射线能谱(EDS)、紫外可见漫反射光谱及X射线光电子能谱(XPS)等对催化剂的结构进行了表征。结果表明Ag/AgCl@NH₂-UiO-66具有优良的光催化活性,可见光条件下($\lambda \geq 420$ nm)对20 mg·L⁻¹罗丹明的降解效率14 min即可达到98%。

关键词:Ag/AgCl;金属有机框架材料;可见光;光催化;降解

中图分类号:O644.14 文献标识码:A 文章编号:1001-4861(2016)05-0769-08

DOI:10.11862/CJIC.2016.095

Visible-Light Responsive Photocatalyst Ag/AgCl@NH₂-UiO-66: Preparation and Photocatalytic Performance

ZHOU Xin¹ FENG Tao¹ GAO Shu-Tao^{*1} YANG Liang-Liang¹ WANG Zi-Chen² WANG Na¹

LIU Cong-Ying¹ FENG Cheng¹ SHANG Ning-Zhao¹ WANG Chun^{*1}

(¹College of Science, Agricultural University of Hebei, Baoding, Hebei 071001, China)

(²College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract: A novel visible-light responsive photocatalyst, Ag/AgCl@NH₂-UiO-66, was synthesized via vapor diffusion-photoreduction strategy. The as-prepared composite was characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, energy dispersive X-ray spectroscopy, ultraviolet-visible diffuse reflection spectra and X-ray photoelectron spectroscopy. Due to the synergistic effect between Ag/AgCl and NH₂-UiO-66, the visible-light responsive photocatalyst exhibited excellent photocatalytic activity. The degradation efficiency of the composite to 20 mg·L⁻¹ Rhodamine B can be reached to 98% within 14 min under visible-light irradiation ($\lambda \geq 420$ nm).

Keywords: Ag/AgCl; metal-organic framework; visible light; photocatalysis; degradation

当前,日益严峻的环境污染问题,特别是一些有毒难降解的有机污染物(如有机染料、农药、卤代物等)引起的水污染问题,已成为人们关注的焦点^[1]。与传统污水处理技术相比,光催化技术具有洁净、安全、操作简单、无二次污染等优点,利用光催化氧化法来降解有机污染物将成为解决水污染问题的

一种有效途径^[2]。目前,TiO₂是研究最多且最早用于光催化降解有机污染物的半导体催化剂^[3-4],由于其禁带宽度较大(3.0~3.2 eV),TiO₂只能有效利用紫外光,然而紫外光仅占太阳光的3%~5%,可见光能量约占太阳光总能量的43%,因此,为有效利用太阳能,开发可见光响应的光催化剂用于降解有机污染

收稿日期:2015-11-22。收修改稿日期:2016-03-02。

国家自然科学基金(No.31471643)、河北省自然科学基金(No.B2015204003,B2011204051)和河北农业大学理工基金(No.LG201404,ZD201506)资助项目。

*通信联系人。E-mail:gst824@163.com, chunwang69@126.com; Tel:0312-7528291

物具有广阔的应用前景。

Ag/AgX ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)是一类新型等离子体光催化剂^[5-8]。金属银的表面等离子共振效应及 $\text{Ag}-\text{AgX}$ 独特的异质结结构使得该类催化剂能够有效地吸收可见光, 同时实现光生电子-空穴的迅速分离。例如, Huang 等^[9,10]利用 Ag_2MoO_4 和 HCl 或 HBr 之间的离子交换反应, 制备出 AgCl 和 AgBr , 进一步经光还原得到 Ag/AgCl 和 Ag/AgBr 等离子体光催化剂, 用于在可见光条件下催化降解甲基橙染料, 表现出较高的催化活性和稳定性。然而此类催化剂存在对有机污染物吸附能力较差和容易发生团聚等缺点, 为了克服这些缺点, 刘鸣华^[11]采用水/油乳液法制备 Ag/AgX ($\text{X}=\text{Br}, \text{Cl}$)/GO, Shao 等^[12]则利用简单溶液法合成了 $\text{Ag}/\text{AgBr}/\text{rGO}$, 一定程度上提高了催化剂对有机污染物的吸附能力, 提高了光催化活性。但是相对复杂的制备方法制约了这类催化剂在光催化降解有机污染物方面的实际应用。

近年来, 金属有机框架材料(MOFs)作为一类新型功能化无机-有机杂化材料引起广泛关注^[13-14], 它是由金属离子或金属簇与有机桥联配体通过配位键所形成的一类配位聚合物, 具有结构可调、比表面积大和高孔隙结构等优点, 已被广泛应用于气体存储^[15]、药物转运^[16]、化学分离^[17]和非均相催化^[18]等领域。此外, 一些 MOFs 还表现出了光催化活性, 例如, 安徽大学 Yuan 等报道了以 MIL-53(M)(M=Al, Cr, Fe)^[19]做光催化剂, 紫外光照射下降解亚甲基蓝, 在添加 H_2O_2 (电子捕获剂)的情况下, 20 min 内对亚甲基蓝的降解效率达到 99%; 最近该课题组以 MIL-88A(Fe)^[20]为催化剂、 H_2O_2 做电子捕获剂, 在可见光照射下 20 min 可使 98% 的亚甲基蓝降解。Garcia 等人的研究表明 MOF-5^[21]对 2,6-叔丁基酚的光催化降解效率可高达 100%。2015 年 Rocha 等发现在 $\text{NH}_2\text{-MIL-125}(\text{Ti})$ ^[22] 结构中引入 Cr 或 Ag 都能够显著提高 $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ 光催化降解亚甲基蓝的能力。Zhang 等于 2014 年报道了一种全新的具有 p-型半导体特点的 MOF 材料 NTU-9^[23], 其在可见光照射下能够高效的降解亚甲基蓝和罗丹明染料。福州大学的 Wu 等采用水热还原方法制备了 $\text{Pd}@\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ ^[24] 光催化剂, 该催化剂能够在光催化降解有机污染物(甲基橙、亚甲基蓝)的同时还原 Cr(VI)。但是, 由于 MOFs 的光生电子效率和电荷分离效率均低于无机半导体材料, 导致该类材料的光催化活性较低^[25]。将 MOFs 与无机半导体复合可显著提高光生

电子效率, 并可抑制电子-空穴对的快速复合, 从而提高光催化活性。Wee 等^[26]利用 Ag^+ 与 Zn^{2+} 的竞争配位作用, 经脱水、缩合过程在 ZIF-8 的表面引入了 ZnO 纳米棒, 在紫外光条件下降解亚甲基蓝, 与 ZnO 和 ZIF-8 相比 $\text{ZnO}@\text{ZIF-8}$ 表现出了更高的催化活性。中国科技大学熊宇杰等^[27]通过水解方法在预先制备好的 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 微晶表面合成了锐钛矿型纳米 TiO_2 , 并利用超快光谱证实了 MOF 与无机半导体之间存在电荷转移过程, 而这一过程有助于抑制光生电子-空穴对的快速复合, 进而提高光催化活性, 在紫外光照射下, $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2@\text{TiO}_2$ 核-壳材料能够高效的催化 CO_2 转化生成 CH_4 。最近, 我们课题组制备了 $\text{Ag}/\text{AgCl}@\text{ZIF-8}$ 等离子体光催化剂, 在可见光照射下($\lambda \geq 420$ nm)该催化剂能够高效的催化分解罗丹明 B(RhB)染料^[28]。

$\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ 是一类具有良好的热稳定性和化学稳定性, 具有可见光响应活性的 MOFs 材料。为进一步提高其光催化活性, 本文采用气相扩散-沉积-光还原法制备了等离子体光催化剂 $\text{Ag}/\text{AgCl}@\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ 。由于 Ag/AgCl 和 $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ 之间的协同效应, 该催化剂表现出优良的可见光光催化活性。在可见光照射下($\lambda \geq 420$ nm), 该复合材料对 $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 RhB 溶液降解效率 14 min 内即可达到 98%。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

氯化锆(ZrCl_4)、2-氨基对苯二甲酸由阿拉丁试剂公司提供, N,N -二甲基甲酰胺(DMF)、盐酸(HCl)、硝酸银(AgNO_3)由保定华新试剂公司提供。以上试剂均为分析纯, 用前未经处理。

样品形貌及尺寸通过 FEI 公司的 Quanta 200F 型场发射电子扫描电子显微镜(SEM)进行测试(加速电压 30 kV)。XRD 采用 Rigaku 公司的 D/max 2500 型 X 射线衍射仪, $\text{Cu K}\alpha$ 辐射($\lambda=0.156\text{ }04\text{ nm}$), 管电压为 40 kV; 管电流为 150 mA, 石墨单色器, 2θ 为 $5^\circ\text{--}80^\circ$ 。XPS 价带能谱在 PHI 公司的 Quantum 1600 型光电子能谱仪上完成(激发源为 $\text{Mg K}\alpha$)。 N_2 吸附实验在金埃普科技有限公司制造的 APP V-Sorb 2800P 型比表面分析仪上进行, 在 120 ℃下脱气 6 h, 77 K 温度下测定 N_2 吸附-脱附等温线。UV-Vis 固体漫反射光谱通过岛津公司的 UV-3600 紫外可见分光光度计检测。光源为北京纽比特科技有限公

司 HSX-F/UV 300 氙灯, 光电流采用上海辰华生产的 CHI 600D 电化学工作站测试。

1.2 光催化剂的制备

1.2.1 NH₂-UiO-66 的合成

参考文献^[24]方法合成 NH₂-UiO-66。将 ZrCl₄(0.233 2 g, 1.0 mmol) 和 2-氨基对苯二甲酸(0.181 2 g, 1.0 mmol) 溶于 50 mL DMF, 溶液转移至 100 mL 高压反应釜中, 120 ℃ 反应 48 h, 待反应釜冷却至室温, 离心分离, 用无水甲醇反复洗涤除去 DMF, 在 80 ℃ 下真空干燥 12 h, 得到黄色的 NH₂-UiO-66。

1.2.2 Ag/AgCl@NH₂-UiO-66 的合成

在 40 mL 11.6 mmol·L⁻¹ 硝酸银水溶液中加入 100 mg NH₂-UiO-66, 超声分散, 在避光条件下搅拌 1 h, 将 2 mL 浓盐酸放入一烧杯, 与上述分散液同时放到玻璃干燥器中密封, 搅拌反应 1 h, 再用碘钨灯照射反应 1 h。最后经离心分离, 水洗至中性, 在 80 ℃ 下真空干燥 2 h, 得到灰色的 40%(w/w, 下同)Ag/AgCl@NH₂-UiO-66。采用相同方法制备 30% Ag/AgCl@NH₂-UiO-66 和 50% Ag/AgCl@NH₂-UiO-66 催化剂。

为了对比 Ag/AgCl@NH₂-UiO-66 与纯 Ag/AgCl 光催化活性, 在不添加 NH₂-UiO-66 的情况下, 采用相同方法制备了 Ag/AgCl。

1.3 光催化性能测试

Ag/AgCl@NH₂-UiO-66 纳米复合物的光催化活性通过降解 RhB 的实验进行验证。实验在室温条件下进行, 以加有 420 nm 截止片的 HSX-F/UV 300 氙

灯(北京纽比特科技有限公司)作为光源。在 70 mL 20 mg·L⁻¹ 罗丹明溶液中加入 70 mg 光催化剂, 超声分散后, 避光搅拌 1 h 以达到吸附平衡, 在光照条件下每隔 2 min 取出 3 mL 分散液, 离心分离除去催化剂, 用紫外-可见分光光度计测定 RhB 的残留浓度。

1.4 光电流测试

采用上海辰华生产的 CHI 600D 电化学工作站测试 Ag/AgCl@NH₂-UiO-66 的光电转化能力。在 10 mL 无水乙醇中加入 20 mg Ag/AgCl@NH₂-UiO-66 催化剂, 超声分散 15 min 形成均一溶液。在 ITO 导电玻璃上均匀喷涂 1 mL 上述溶液, 空气中晾干后作为工作电极, 铂片电极作对电极, 饱和甘汞电极作参比电极, 以 0.1 mol·L⁻¹ 硫酸钠溶液作电解液, 加有 420 nm 截止片的 300 W 氙灯作为光源。

2 结果与讨论

2.1 光催化剂的表征

图 1a 是 NH₂-UiO-66 和 Ag/AgCl@NH₂-UiO-66 的 XRD 图。由图可知, NH₂-UiO-66 的特征峰与文献报道一致^[24]。复合材料 Ag/AgCl@NH₂-UiO-66 显示了 NH₂-UiO-66 的主要特征峰, 表明在制备过程中 NH₂-UiO-66 的晶体结构没有被破坏。此外, Ag/AgCl@NH₂-UiO-66 在 $2\theta=28.0^\circ, 32.4^\circ, 46.6^\circ, 55.4^\circ, 57.9^\circ, 67.9^\circ, 74.9^\circ$ 和 77.4° 的特征峰分别对应 AgCl 的(111), (200), (220), (311), (222), (400), (331) 和 (420) 晶面, 为立方晶相结构(PDF:31-1238)。由于光还原出的金属 Ag 量较少, 在图中没有观察到与 Ag 相对

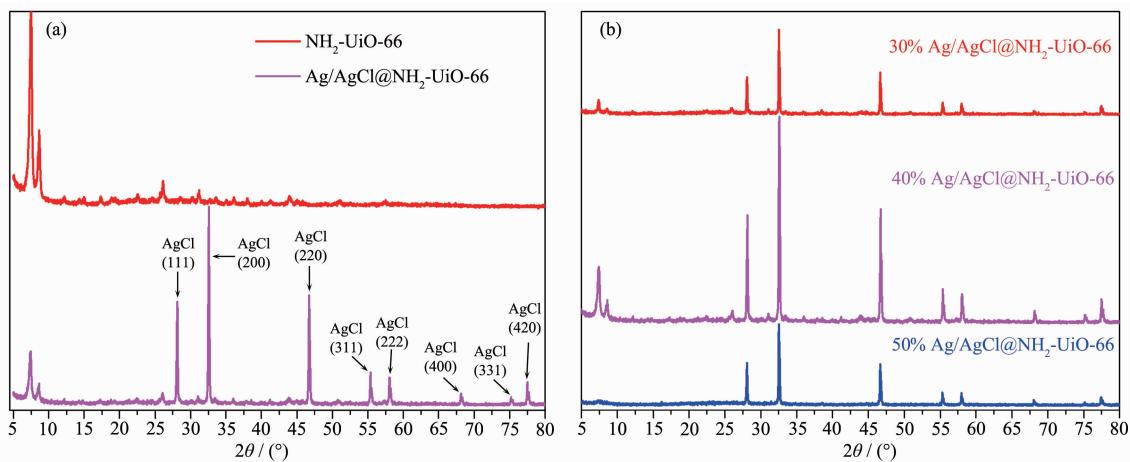


图 1 NH₂-UiO-66 和 Ag/AgCl@NH₂-UiO-66 的 XRD 图 (a) 和 30% Ag/AgCl@NH₂-UiO-66, 40% Ag/AgCl@NH₂-UiO-66 和 50% Ag/AgCl@NH₂-UiO-66 的 XRD 图(b)

Fig.1 XRD patterns of NH₂-UiO-66 and Ag/AgCl@NH₂-UiO-66 (a) and XRD patterns of 30% Ag/AgCl@NH₂-UiO-66, 40% Ag/AgCl@NH₂-UiO-66 and 50% Ag/AgCl@NH₂-UiO-66 (b)

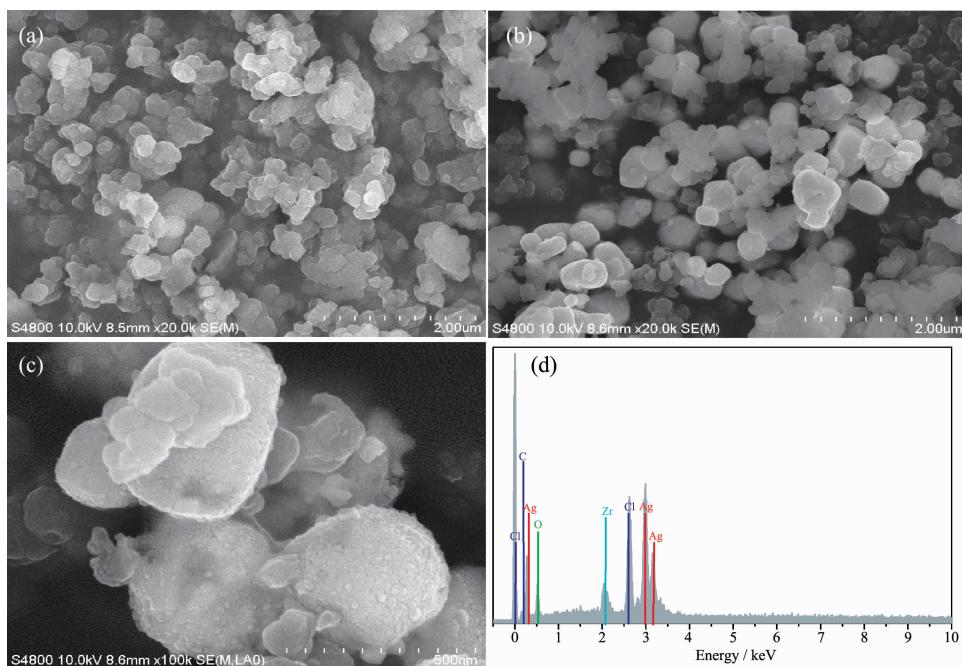


图 2 $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ (a), $\text{Ag/AgCl@NH}_2\text{-UiO-66}$ (b, c) 的扫描电镜图和 $\text{Ag/AgCl@NH}_2\text{-UiO-66}$ 的 EDS 能谱图 (d)

Fig.2 SEM images of $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ (a) and $\text{Ag/AgCl@NH}_2\text{-UiO-66}$ (b, c) and energy-dispersive X-ray spectroscopy of the $\text{Ag/AgCl@NH}_2\text{-UiO-66}$ (d)

应的特征峰($2\theta=38.4^\circ$)。图 1b 是 30%、40% 和 50% $\text{Ag/AgCl@NH}_2\text{-UiO-66}$ 的 XRD 对比图。结果表明, 不同 Ag/AgCl 含量的光催化剂均具有 AgCl 的特征峰, 30% 和 40% $\text{Ag/AgCl@NH}_2\text{-UiO-66}$ 结构中还保留着 $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ 的特征峰 ($2\theta=7.4^\circ, 8.6^\circ$), 而 50% $\text{Ag/AgCl@NH}_2\text{-UiO-66}$ 中 $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ 的特征峰已基本消失, 说明当 Ag/AgCl 含量升高到 50% 时, $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ 的晶体结构就会被破坏, Ag/AgCl 纳米颗粒与 $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ 不能形成良好的异质结结构。后续表征除特别说明外, 均以 40% $\text{Ag/AgCl@NH}_2\text{-UiO-66}$ 进行。

采用电子扫描显微镜考察了 $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ 和 $\text{Ag/AgCl@NH}_2\text{-UiO-66}$ 的形貌(图 2), 同时测定了 $\text{Ag/AgCl@NH}_2\text{-UiO-66}$ 的 EDS 能谱用以确定复合材料的元素组成。由图 2a 和 2b 的对比可知 Ag/AgCl 亚微米立方体比较均匀的分散在了 $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ 框架结构中。由图 2c 可以看出在 Ag/AgCl 表面分布着少量的无定形金属银颗粒, 说明光能够还原 AgCl 生成金属 Ag , 这一结果与文献报道一致^[29]。EDS 能谱进一步证实 $\text{Ag/AgCl@NH}_2\text{-UiO-66}$ 复合材料中包含 $\text{Zr}, \text{C}, \text{O}, \text{N}, \text{Ag}$ 和 Cl 元素。

图 3 为 $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ 和 $\text{Ag/AgCl@NH}_2\text{-UiO-66}$ 的氮气吸附-脱附等温线。 $\text{Ag/AgCl@NH}_2\text{-UiO-66}$ 的

BET 比表面积和孔体积分别为 $170 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.16 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 与 $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ ($956 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.54 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) 相比显著减小, 结合图 2b、2c 的结果, 可以判断 $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ 与 Ag/AgCl 形成了较好的复合结构, 二者有很好的界面接触。

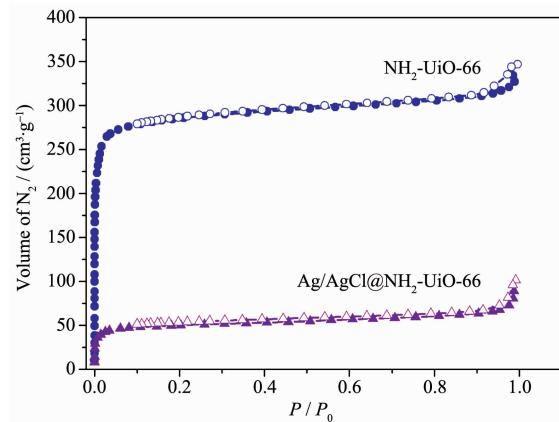
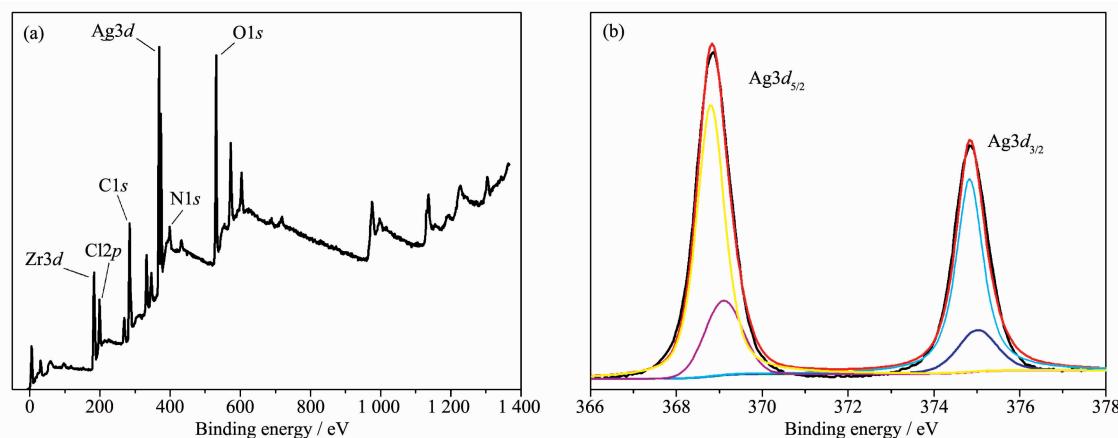


图 3 $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ 和 $\text{Ag/AgCl@NH}_2\text{-UiO-66}$ 的氮气吸附-脱附等温线

Fig.3 Nitrogen adsorption-desorption isotherms of $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ and $\text{Ag/AgCl@NH}_2\text{-UiO-66}$

通过 XPS 测试进一步证实 $\text{Ag/AgCl@NH}_2\text{-UiO-66}$ 复合材料是由 $\text{Ag}, \text{Cl}, \text{Zr}, \text{C}, \text{N}$ 和 O 元素组成的(图 4a)。在图 5b 中结合能为 368.9 和 374.9 eV 的

图 4 Ag/AgCl@NH₂-UiO-66 (a) 和 Ag3d (b) 的 XPS 谱图Fig.4 XPS survey spectrum of Ag/AgCl@NH₂-UiO-66 (a) and high-resolution XPS spectrum of Ag3d (b)

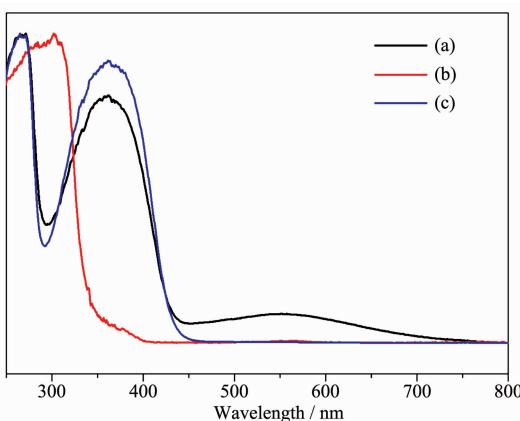
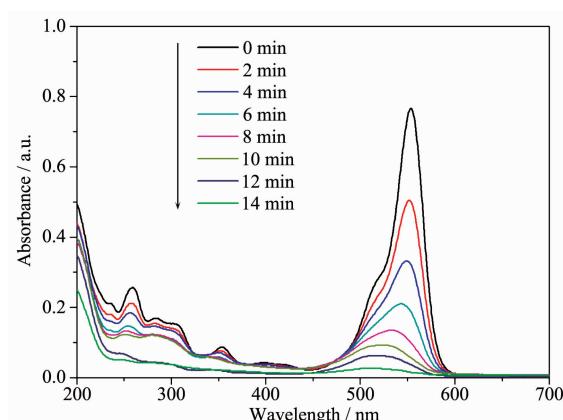
2 个特征峰分别归属于 Ag $3d_{5/2}$ 和 Ag $3d_{3/2}$ 。与 Ag/AgCl^[30]相比这 2 个特征峰的位置向高能区偏移了 1.0 eV, 造成这一现象的原因可能是由于 Ag, AgCl 和 NH₂-UiO-66 之间存在相互作用。利用分峰软件进一步对 2 个特征峰进行分峰处理, 如图 5b 所示, 在结合能为 375.4、374.9 eV 和 369.4、368.9 eV 处分别得到 4 个裂分峰。其中 375.4 和 369.4 eV 的裂分峰属于金属银 Ag⁰, 而 374.9 和 368.9 eV 属于 AgCl 中的 Ag⁺。这一结果充分证实在 Ag/AgCl@NH₂-UiO-66 复合材料中有金属银存在。

图 5 为 Ag/AgCl@NH₂-UiO-66, AgCl 和 NH₂-UiO-66 的紫外-可见漫反射光谱。图 5b 表明 AgCl 只对 330 nm 以下的紫外光有强吸收, 对大于 400 nm 的可见光没有吸收, 与文献报道的 3.3 eV 的带宽相一致。NH₂-UiO-66 也只能吸收一部分 400~450

nm 的可见光, 与其相比, 我们合成出的 Ag/AgCl@NH₂-UiO-66 复合材料在 450~700 nm 处出现了较强的 Ag/AgCl 等离子共振吸收^[7,9], 结果证明将 Ag/AgCl 与 NH₂-UiO-66 进行复合能够提高对可见光的利用率, 进而提高光催化活性。

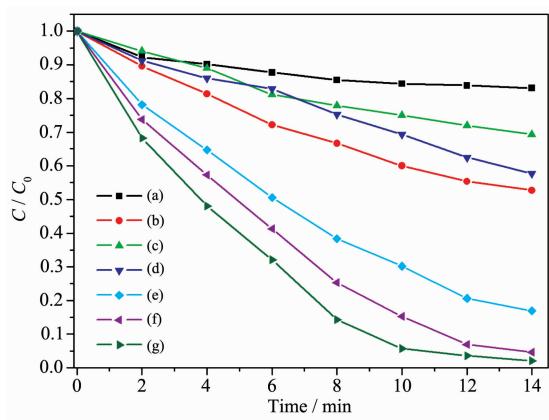
2.2 光催化活性

图 6 为催化剂后 RhB 的紫外-可见吸收曲线随光照时间的变化情况, 结果表明, 在 $\lambda \geq 420$ nm 的可见光照射下, Ag/AgCl@NH₂-UiO-66 复合催化剂能够迅速降解水溶液中的 RhB, 其 553 nm 处的最大吸收峰 14 min 后已基本消失。

图 5 Ag/AgCl@NH₂-UiO-66 (a), AgCl (b) 和 NH₂-UiO-66 (c) 的紫外-可见漫反射光谱Fig.5 UV-Vis DRS spectra of Ag/AgCl@NH₂-UiO-66 (a), AgCl (b), and NH₂-UiO-66 (c)图 6 可见光下 40% Ag/AgCl@NH₂-UiO-66 降解 RhB 吸收曲线随时间变化情况Fig.6 Absorption variation of RhB dye over as-synthesized 40% Ag/AgCl@NH₂-UiO-66 after different irradiation time

通过在可见光下($\lambda \geq 420$ nm)对 RhB 的降解实验考察对比了 Ag/AgCl@NH₂-UiO-66 纳米复合材料与其他催化剂的光催化活性, 结果如图 7 所示。图

7a 表明在可见光下,借助 RhB 的敏化作用,P25(商业 TiO₂)仅能降解 10%左右的 RhB,这可能是由于 P25 只能吸收紫外光造成的,这一结果同时也证明了 RhB 对光催化剂的敏化作用是有限的。能够吸收可见光的 Ag/AgCl 和 NH₂-UiO-66 在 14 min 内也只能降解 48%和 28%的 RhB(图 7b、7c)。而我们制备出的 Ag/AgCl@NH₂-UiO-66 可见光催化剂在相同条件下能够高效的降解 RhB (图 7e、7f、7g)。30%、40%和 50%的 Ag/AgCl@NH₂-UiO-66 的降解效率分别为 83%、98%和 95%。Ag/AgCl 的含量由 30%增加到 40%,使得降解效率提高了 15%,然而当含量增加到 50%时,降解效率没有继续增加反而有所降低,这可能是由于大量的 Ag/AgCl 纳米颗粒与 NH₂-UiO-66 的作用力减弱,造成异质结结构被破坏导致的。



(a) P25, (b) Ag/AgCl, (c) NH₂-UiO-66, (d) physical mixture of NH₂-UiO-66 and AgCl, (e) 30% Ag/AgCl@NH₂-UiO-66, (f) 50% Ag/AgCl@NH₂-UiO-66, (g) 40% Ag/AgCl@NH₂-UiO-66; Photocatalyst: 70 mg; RhB aqueous solution: 20 mg·L⁻¹, 70 mL

图 7 不同光催化剂对 RhB 的降解结果

Fig.7 Photodegradation of RhB over different catalysts

与 Ag/AgCl 光催化剂相比,40% Ag/AgCl@NH₂-UiO-66 的光催化降解 RhB 的效率提高了 50%,说明 Ag/AgCl 与 NH₂-UiO-66 之间存在协同效应。一方面归因于 NH₂-UiO-66 较大的比表面积,能够吸附更多的 RhB 分子到催化剂表面;另一方面归因于该催化剂独特的异质结结构,能够高效的分离光生电子和空穴,从而提高光催化活性。

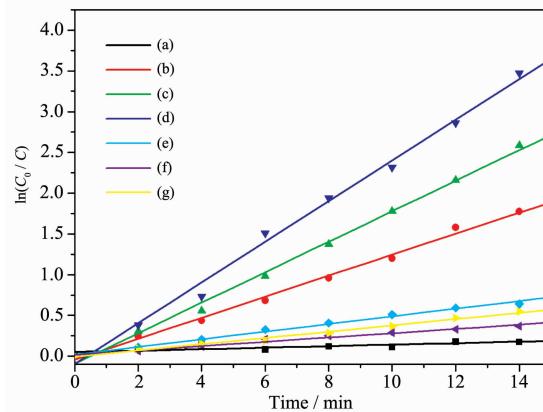
为了进一步证实这种协同效应的存在,我们用 Ag/AgCl 与 NH₂-UiO-66 的混合物 (Ag/AgCl 和 NH₂-UiO-66 的用量与 40% Ag/AgCl@NH₂-UiO-66 相同) 在相同条件下降解 RhB,14 min 内只有 40%的 RhB

被降解(图 7d),实验结果说明 Ag/AgCl 与 NH₂-UiO-66 之间存在协同效应。

光催化降解 RhB 为准一级反应,适用一级反应动力学方程:

$$\ln \frac{C_0}{C} = kt$$

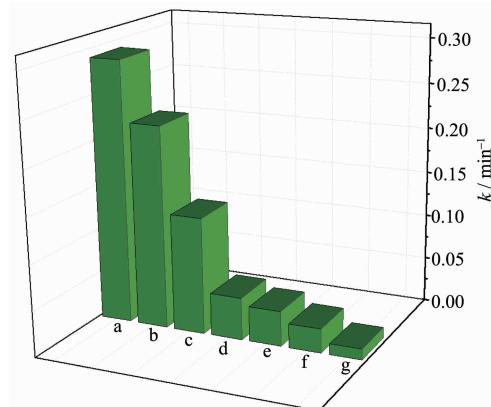
C_0 为 RhB 的初始浓度, C 为不同反应时间 RhB 的浓度, t 为反应时间, k 是反应速率常数。如图 8 所示,ln(C_0/C)与反应时间 t 存在较好的线性关系,说明在可见光下 Ag/AgCl@NH₂-UiO-66 催化降解 RhB



(a) P25, (b) 30% Ag/AgCl@NH₂-UiO-66, (c) 50% Ag/AgCl@NH₂-UiO-66, (d) 40% Ag/AgCl@NH₂-UiO-66, (e) Ag/AgCl, (f) NH₂-UiO-66, (g) physical mixture of NH₂-UiO-66 and AgCl; Photocatalyst: 70 mg; RhB aqueous solution: 20 mg·L⁻¹, 70 mL

图 8 不同光催化剂降解 RhB 的一级动力学曲线

Fig.8 First-order kinetics curves of RhB degradation in the presence of different catalysts



(a) P25, (b) 30% Ag/AgCl@NH₂-UiO-66, (c) 50% Ag/AgCl@NH₂-UiO-66, (d) 40% Ag/AgCl@NH₂-UiO-66, (e) Ag/AgCl, (f) NH₂-UiO-66, (g) physical mixture of NH₂-UiO-66 and AgCl; Photocatalyst: 70 mg; RhB aqueous solution: 20 mg·L⁻¹, 70 mL

图 9 不同催化剂降解 RhB 的速率常数

Fig.9 Degradation rate constant of RhB in the presence of different catalysts

服从一级反应动力学。图9为不同光催化剂的降解速率常数。40% Ag/AgCl@NH₂-UiO-66 的速率常数为0.29, 相当于P25的29倍、Ag/AgCl与NH₂-UiO-66混合物的7.6倍。

众所周知, 光生电子和空穴的分离效率在光催化反应中扮演着重要角色。通常认为光电流越大, 电子-空穴分离效率越高, 光催化活性也就越高。图10为Ag/AgCl@NH₂-UiO-66电极的瞬态光电流曲线, 结果表明制备的复合材料能够高效的分离光生电子-空穴对, 与光催化活性实验结果一致。

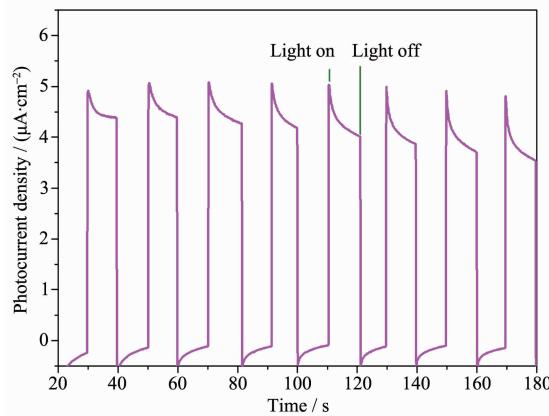


图10 40% Ag/AgCl@NH₂-UiO-66 的光电转换能力

Fig.10 Photoelectric conversion performances of 40% Ag/AgCl@NH₂-UiO-66 in aqueous solution under irradiation

光催化剂的循环使用次数是衡量光催化剂性能的另一重要指标。为了验证Ag/AgCl@NH₂-UiO-66的稳定性, 我们做了重复利用实验, 结果如图11所

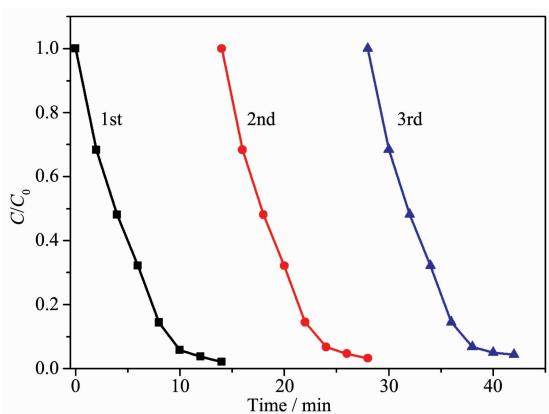


图11 40% Ag/AgCl@NH₂-UiO-66 催化剂降解 20 mg·L⁻¹ RhB 循环使用情况

Fig.11 Cycling runs of the degradation of 20 mg·L⁻¹ RhB over 40% Ag/AgCl@NH₂-UiO-66 catalyst

示。在可见光下降解RhB, 重复使用3次, 40% Ag/AgCl@NH₂-UiO-66对RhB的去除率在14 min内依然能够达到95.8%, 催化活性没有明显降低, 说明Ag/AgCl@NH₂-UiO-66复合材料是一种催化活性高、可循环使用的可见光响应光催化剂。

2.3 光催化机理分析

基于以上实验结果, 我们提出了可能的光催化反应机理, 如图12所示。金属银纳米粒子吸收可见光, 在表面产生光生电子和空穴对, 电子传递到NH₂-UiO-66的导带, 与NH₂-UiO-66吸收可见光产生的电子一起被吸附在催化剂中的O₂俘获, 生成活性氧基团·O₂⁻, 进而分解RhB, NH₂-UiO-66价带上的空穴直接参与RhB的分解反应; 而由金属银产生的空穴则通过异质结界面传递到AgCl表面, 与Cl⁻作用生成具有强氧化性的Cl⁰原子, 迅速氧化吸附在催化剂表面的RhB, 同时Cl⁰被还原成Cl⁻从而维持整个体系的平衡。此外, NH₂-UiO-66 较大的比表面积有利于吸附更多的染料分子, 也是Ag/AgCl@NH₂-UiO-66 具有高可见光催化活性的原因之一。

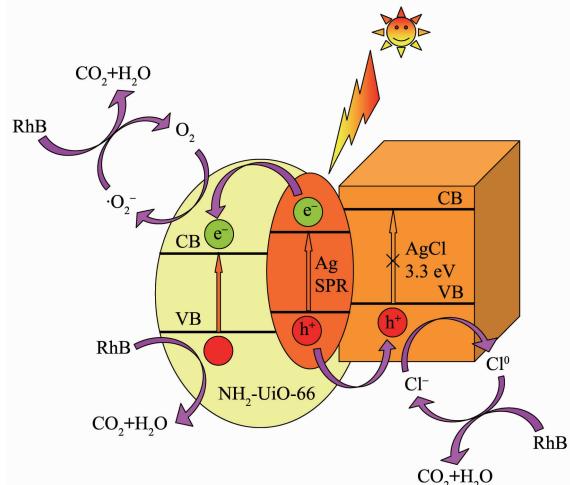


图12 Ag/AgCl@NH₂-UiO-66 光催化机理示意图

Fig.12 Schematic diagram illuminating the possible catalytic mechanism of Ag/AgCl@NH₂-UiO-66

3 结论

采用气体扩散-沉积-光还原法制备了具有可见光响应能力的等离子体光催化剂Ag/AgCl@NH₂-UiO-66。由于Ag/AgCl和NH₂-UiO-66之间的协同效应, 该催化剂表现出优良的可见光光催化活性。根据实验结果, 提出了可能的光催化机理。该研究对于促进MOF与无机半导体复合材料光催化剂的实际应用具有重要意义。

参考文献:

- [1] Cui W, Wang H, Liang Y, et al. *Chem. Eng. J.*, **2013**,**230**: 10-18
- [2] Chen C, Ma W, Zhao J. *Chem. Soc. Rev.*, **2010**,**39**:4206-4219
- [3] Tian J, Sang Y, Yu G, et al. *Adv. Mater.*, **2013**,**25**:5075-5080
- [4] Tian J, Sang Y, Zhao Z, et al. *Small*, **2013**,**9**:3864-3872
- [5] 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**:209-220
- [6] Cui W, Wang H, Liang Y, et al. *Catal. Commun.*, **2013**,**36**: 71-74
- [7] Choi M, Shin K H, Jang J. *J. Colloid Interface Sci.*, **2010**,**341**: 83-87
- [8] Cui W, Wang H, Liu L, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2013**,**283**:820-827
- [9] Wang P, Huang B, Qin X, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**,**47**:7931-7933
- [10]Wang P, Huang B, Zhang X, et al. *Chem. Eur. J.*, **2009**,**15**: 1821-1824
- [11]Zhu M S, Chen P L, Liu M H. *ACS Nano*, **2011**,**5**:4529-4536
- [12]Meng X H, Shao X, Li H Y, et al. *Mater. Lett.*, **2013**,**105**: 162-165
- [13]Ryder M R, Tan J C. *Mater. Sci. Technol.*, **2014**,**30**:1598-1612
- [14]Zhang T, Lin W. *Chem. Soc. Rev.*, **2014**,**43**:5982-5993
- [15]Tan Y X, Wang F, Kang Y, et al. *Chem. Commun.*, **2011**,**47**: 770-772
- [16]Ke F, Yuan Y P, Qiu L G, et al. *J. Mater. Chem.*, **2011**,**21**: 3843-3848
- [17]Zhao X, Xiao B, Fletcher A J, et al. *Science*, **2004**,**306**: 1012-1015
- [18]Shang N, Gao S, Zhou X, et al. *RSC Adv.*, **2014**,**4**:54487-54493
- [19]Du J J, Yuan Y P, Sun J X, et al. *J. Hazard. Mater.*, **2011**, **190**:945-951
- [20]Xu W T, Ma L, Ke F, et al. *Dalton Trans.*, **2014**,**43**:3792-3798
- [21]Llabrés i Xamena F X, Corma A, Garcia H. *J. Phys. Chem. C*, **2007**,**111**:80-85
- [22]Abdelhameed R M, Simoes M M, Silva A M, et al. *Chem. Eur. J.*, **2015**,**21**:11072-11081
- [23]Gao J, Miao J, Li P Z, et al. *Chem. Commun.*, **2014**,**50**:3786-3788
- [24]Shen L, Wu W, Liang R, et al. *Nanoscale*, **2013**,**5**:9374-9382
- [25]Wang S, Wang X. *Small*, **2015**,**11**:3097-3112
- [26]Wee L H, Janssens N, Sree S P, et al. *Nanoscale*, **2014**,**6**: 2056-2060
- [27]Li R, Hu J, Deng M, et al. *Adv. Mater.*, **2014**,**26**:4783-4788
- [28]Gao S T, Liu W H, Shang N Z, et al. *RSC Adv.*, **2014**,**4**: 61736-61742
- [29]Xu Z, Han L, Hu P, et al. *Catal. Sci. Technol.*, **2014**,**4**:3615-3619
- [30]Tang Y, Jiang Z, Xing G, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2013**, **23**:2932-2940