

沉淀法合成蘑菇状 $\text{AgBr-Ag}_3\text{PO}_4$ 催化剂 及其光催化性能研究

覃利琴 周凤燕 陶萍芳 冯靖红

(广西农产资源化学与生物技术重点实验室,玉林师范学院化学与食品科学学院,玉林 537000)

摘 要 以二甲基甲酰胺(DMF)为辅助剂,以硝酸银(AgNO_3)、磷酸二氢钾(KH_2PO_4)和十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为原料,采用简单的液相沉淀法一步合成蘑菇状纳米溴化银/磷酸银($\text{AgBr/Ag}_3\text{PO}_4$)可见光催化剂,并对样品进行了表征,以甲基橙(MO)溶液($\text{pH}=2$)为目标降解物研究其光催化性能。研究表明:合成的蘑菇状纳米 $\text{AgBr/Ag}_3\text{PO}_4$ 可见光催化剂,其禁带宽度为 1.97eV,对 MO 溶液有较好的可见光催化活性;在可见光照 4min,0.08g $\text{AgBr/Ag}_3\text{PO}_4$ 对酸性 MO 溶液(200mL,8mg/L)的降解率达到 97.86%,循环降解 3 次后降解率为 95.21%。

关键词 蘑菇状 $\text{AgBr/Ag}_3\text{PO}_4$,沉淀法,光催化性能

Synthesis and photocatalysis of mushroom-like $\text{AgBr/Ag}_3\text{PO}_4$ nanocrystal photocatalyst by coprecipitation

Qin Liqin Zhou Fengyan Tao Pingfang Feng Jinghong

(Guangxi Key Laboratory of Agricultural Resources Chemistry and Biotechnology,
College of Chemistry and Food Science, Yulin Normal University, Yulin 537000)

Abstract Mushroom-like silver bromide/silver phosphate ($\text{AgBr/Ag}_3\text{PO}_4$) nanocrystal photocatalyst was synthesized with silver nitrate (AgNO_3), mono potassium phosphate (KH_2PO_4) and hexadecyl trimethyl ammonium bromide (CTAB) as the reactants by DMF assisted coprecipitation method, and characterized. The results revealed that the prepared $\text{AgBr/Ag}_3\text{PO}_4$ was cube structure with a band gap of 1.97eV. $\text{AgBr/Ag}_3\text{PO}_4$ Nanocrystal showed excellent photocatalytic activity and stable for methyl orange (MO) ($\text{pH}=2$). The photo-degradation efficiency of 0.08g $\text{AgBr/Ag}_3\text{PO}_4$ Nanocrystal was 97.86% after 4 min illumination in MO solution. The degradation rate of MO could reach 95.21% after cycled for three times.

Key words mushroom-like $\text{AgBr/Ag}_3\text{PO}_4$, coprecipitation method, photocatalytic property

面对经济快速发展,环境污染越发严重,为了解决环境污染和能源短缺,半导体基可见光催化剂成为研究的热点;磷酸银(Ag_3PO_4)作为一种新型的半导体可见光催化剂被广泛研究^[1-4]。由于其稳定性差及见光易分解的特征使其在应用中受限制。为此人们通过异质结技术来实现 Ag_3PO_4 广泛应用,如采用溴化银(AgBr)和 Ag_3PO_4 合成溴化银/磷酸银($\text{AgBr/Ag}_3\text{PO}_4$)^[5-7]等复合光催化剂。 $\text{AgBr/Ag}_3\text{PO}_4$ 的制备方法有沉淀法^[8]、水热法^[9]等。以沉淀法居多,Cao 等^[10]采用原位阴离子交换法合成不规则形貌的 $\text{AgBr/Ag}_3\text{PO}_4$ 微晶,以甲基橙(MO)为降解对象考察其催化活性,发现 $\text{AgBr/Ag}_3\text{PO}_4$ 复合物催化活性远远高于单体 AgBr 或 Ag_3PO_4 ,循

环降解 MO 溶液 5 次后活性依然高达 80.7%。褚亮亮等^[11]采用沉淀法制备表面沉积 AgBr 的复合催化剂 $\text{AgBr/Ag}_3\text{PO}_4$,发现在可见光照射 20min 后,复合催化剂对 MO 的降解率达到 94.19%。Pongsaton^[12]通过直接沉淀法制得 $\text{AgBr/Ag}_3\text{PO}_4$,并探讨其光催化活性及其降解产物的生态毒性。沉淀法所得的 $\text{AgBr/Ag}_3\text{PO}_4$ 催化剂光催化活性有待提高,且产物形貌不易控制。而制备出新颖形貌、小尺寸的光催化剂是提高其光催化活性的有效途径之一^[13]。

本研究以二甲基甲酰胺(DMF)为辅助剂,采用简单的液相沉淀法一步合成蘑菇状纳米 $\text{AgBr/Ag}_3\text{PO}_4$ 可见光催化剂,利用 X-射线衍射仪

基金项目:广西高校中青年教师基础能力提升项目(2017KY0536);大学生创新创业训练计划项目(20150606110)

作者简介:覃利琴(1981-),女,硕士,高级实验师,主要从事无机纳米材料的制备及性能研究。

(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、紫外-可见分光光度计(UV-Vis)和荧光分光光度计(PL)对其进行表征,并以 MO 溶液(200mL, 8mg/L)为目标降解物研究其光催化活性。

1 实验部分

1.1 试剂

硝酸银(AgNO₃, 分析纯),上海旭达精细化工厂;磷酸二氢钾(KH₂PO₄, 分析纯),广东光华化学有限公司;十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、DMF,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;无水乙醇(分析纯),广东廉江市爱廉化学试剂有限公司;MO(分析纯),上海展云化工有限公司;TiO₂(分析纯),德国赛公司。

1.2 AgBr/Ag₃PO₄ 的制备

称取适量的 AgNO₃, 置于一个烧杯中,加入适量的蒸馏水和 5mL DMF 溶解形成 A 溶液。称取适量的 KH₂PO₄, 置于另一个烧杯中,加入 0.5g CTAB 和蒸馏水溶解形成 B 溶液,采用磁力搅拌器(DF-101S 型,巩义市予华仪器有限责任公司)边搅拌边将 B 溶液滴加到 A 溶液中,逐渐产生沉淀,调节 pH,继续搅拌 1h,冷却至室温,分离沉淀,用无水乙醇和蒸馏水依次多次洗涤沉淀,沉淀物采用真空干燥箱(DZF-6090 型,上海一恒科学仪器有限公司)80℃干燥 24h。收集产物,即制得 AgBr/Ag₃PO₄ 复合物,记为 AA-D5。上述过程分别改变 DMF 添加量为 0、10、15、20、25mL,其他条件不变,对应产物分别记为 A-D0、AA-D10、AA-D15、AA-D20、AA-D25。上述过程不添加 CTAB,制得纯相 Ag₃PO₄;不添加 KH₂PO₄,制得纯相 AgBr。

1.3 样品测试

采用 X 射线粉末衍射仪(XRD, Advance D8 型,德国布鲁克公司)对样品进行物相分析,工作电压 40kV, Cu 靶 K α 辐射($\lambda = 0.154178\text{nm}$),扫描范围 $2\theta = 10 \sim 80^\circ$ 。采用扫描电子显微镜(SEM, Quanta 250FEI 型,捷克公司)观测样品的形貌。采用紫外-可见分光光度计(UV-Vis, Cary 5000 型,安捷伦科技公司)测定样品的紫外吸收谱。采用荧光分光光度计(PL, F-2500 型,日本日立公司)测试样品的发光性能。

样品光催化性能测试:取 0.08g 样品分散在 200mL, 8mg/L 的 MO 溶液(pH=2)中,采用磁力搅拌器(DF-101S 型,巩义市予华仪器有限责任公司)磁力搅拌得到悬浊液。在光催化反应进行之前,

将此悬浊液置于暗箱中搅拌 4h,使体系达到吸附/解吸附平衡。然后将悬浊液放到距离模拟光源(金属卤化物灯,300W 型,华光灯具公司)10cm 处光照,并磁力搅拌,同时打开循环冷却水装置,反应时间 30min。每隔 5min 用滴管抽取上层清液 5mL,采用高速离心机(CR22G 型,日本日立公司)离心分离,转速 2000~3000r/min,离心 10min,取上清液采用紫外-可见分光光度计(UV-Vis, Cary 5000 型,安捷伦科技公司)在 507nm 波长测试溶液的吸光度。

AgBr/Ag₃PO₄ 对 MO 的降解率计算见式(1)。

$$A = (A_0 - A_t) / A_0 \times 100\% = (C_0 - C_t) / C_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中, A 为降解率,%; A₀ 为反应前 MO 溶液的吸光度; A_t 为反应后 MO 溶液吸光度; C₀ 为反应前 MO 溶液的浓度, mg/L; C_t 为反应后 MO 溶液的浓度, mg/L。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

AA-D20、AA-D0 的 XRD 谱图见图 1。从图可以看出,样品 AA-D20[见谱线(a)]和 AA-D0[见谱线(b)]的部分衍射峰与立方晶相 Ag₃PO₄ 标准卡(JCPDS NO. 06—0505)衍射峰一一对应,剩下的衍射峰与立方晶相 AgBr 标准卡(JCPDS NO. 06—0438)一致,说明在纯水相中或者以 DMF 辅助沉淀法所制得的产物都为纯相 AgBr/Ag₃PO₄ 复合物。

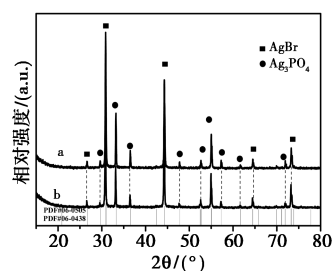


图1 AA-D20(a)和 AA-D0(b)的 XRD 谱图

2.2 SEM 分析

AA-D20 和 AA-D0 的 SEM 图见图 2。从图 2(a)可以看出,样品 AA-D20 为 180~500nm 的蘑菇状纳米颗粒,表面还负载 20~30nm 的粒子,这些小颗粒可能是 AgBr。从图 2(b)可以看出,样品 AA-D0 为 400~830nm 块状颗粒,表面负载有小颗粒的 AgBr,但颗粒团聚。可见,DMF 在反应中起到控制形貌和分散性的作用。

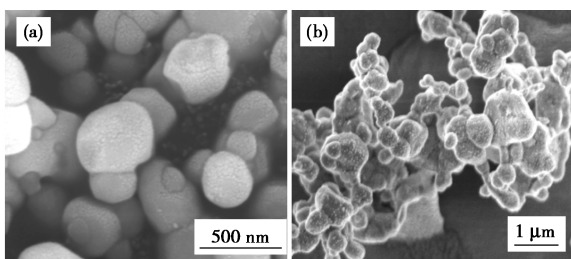


图 2 AA-D20(a)和 AA-D0(b)的 SEM 图

2.3 UV-Vis 分析

AA-D20 和 AA-D0 的 UV-Vis 谱图见图 3。从图可以看出,样品 AA-D20[见谱线(a)]及样品 AA-D0[见谱线(b)]的吸收边分别为 630nm 和 544nm,即对应的禁带宽度分别为 1.97eV 和 2.28eV;研究结果表明:以 DMF 为辅助剂制得的样品 AA-D20 及样品 AA-D0 的吸收边发生红移,禁带宽度相应减小。

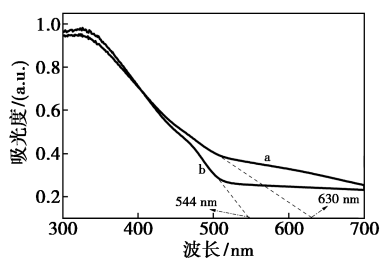


图 3 AA-D20(a)和 AA-D0(b)的 UV-Vis 谱图

2.4 PL 分析

在 254nm 波长激发条件下,AA-D20 和 AA-D0 的 PL 谱图见图 4。从图可以看出,样品 AA-D20[见谱线(a)]较样品 AA-D0[见谱线(b)]的荧光强度低,说明以 DMF 为辅助剂制得的蘑菇状 $\text{AgBr}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 复合物,在 254nm 波长激发条件下,电子从价带迁移到导带时光生电子-空穴的复合率低,光生电子-空穴得到有效分离,从而提高了光催化活性。

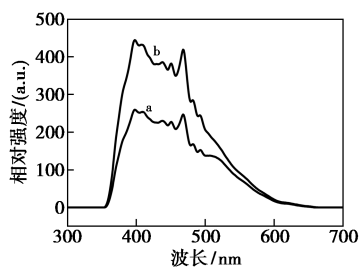


图 4 AA-D20(a)和 AA-D0(b)的 PL 谱图

2.5 DMF 用量对催化剂光催化降解 MO 的影响

在酸性 MO 溶液条件下,不同 DMF 用量催化剂光催化降解 MO 溶液的曲线见图 5。从图可以看

出,随着 DMF 用量的增加,催化剂对 MO 溶液的降解率呈增长态势,添加不同量 DMF 为辅助剂制得的催化剂,比未添加 DMF 辅助剂的催化剂的光催化活性都要好,在 DMF 用量 20mL,光照 4min 条件下,制得的样品 AA-D20 的光催化活性最好,对 MO 溶液的降解率最高达到 97.86%。催化剂光催化降解性能较好的原因是:一方面复合适量的 $\text{AgBr}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 复合物的光生电子和空穴对,提高光生载流子的量子效率;另一方面,以 DMF 为辅助剂制得的蘑菇状 $\text{AgBr}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 复合物的结晶度较高,且具有特殊的形貌,颗粒尺寸相对小,比表面积大,有利于吸收 MO 分子且提供表面氧空穴较多,使得反应活性点增多,从而提高反应效率。

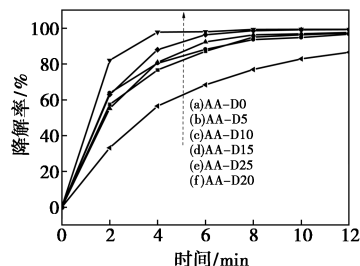


图 5 不同 DMF 用量催化剂光催化降解 MO 溶液的曲线图

2.6 循环降解分析

在可见光条件下,样品 AA-D20 循环降解 MO 溶液的效果见图 6。从图可以看出,样品 AA-D20 对 MO 溶液循环降解 3 次后的降解率为 95.21%,说明以 DMF 为辅助剂制得的催化剂具有较高的降解稳定性。

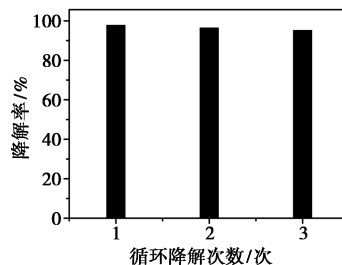


图 6 样品 AA-D20 循环降解 MO 溶液的效果图

3 结论

以 DMF 为辅助剂,采用简单的液相沉淀法一步合成蘑菇状纳米 $\text{AgBr}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 可见光催化剂,添加不同量 DMF 为辅助剂制得的 $\text{AgBr}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 可见光催化剂其光催化活性都较好,具有特殊的形

貌,颗粒尺寸相对小,比表面积大,有利于吸收 MO 分子,提供表面氧空穴较多,使得反应活性点增多,从而提高反应效率,AgBr/Ag₃PO₄ 对 MO 溶液的降解率最高达到 97.86%,循环降解 3 次后降解率为 95.21%,具有较好的降解性能。

参考文献

- [1] Jiao Z B, Zhang Y, Yu H C, et al. Concave trisoctahedral Ag₃PO₄ microcrystals with high-index facets and enhanced photocatalytic properties [J]. Chemical Communications, 2013, 49(6): 636-638.
- [2] Ren J, Chai Y Y, Liu Q Q, et al. Interrelated Ag₃PO₄ nanoparticles decorated with graphitic carbon nitride: enhanced stability and photocatalytic activities for water treatment[J]. Applied Surface Science, 2017, 403(1): 177-186.
- [3] Li X Z, Wu K L, Dong C, et al. Size-controlled synthesis of Ag₃PO₄ nanorods and their high-performance photocatalysis for dye degradation under visible-light irradiation[J]. Materials Letters, 2014, 130(5): 97-100.
- [4] Cui X, Zheng Y F, Zhou H, et al. The effect of synthesis temperature on the morphologies and visible light photocatalytic performance of Ag₃PO₄ [J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2016, 60(7): 328-334.
- [5] Katsumata H, Hayashi T, Taniguchi M, et al. Highly efficient visible-light driven AgBr/Ag₃PO₄ hybrid photocatalysts with enhanced photocatalytic activity[J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2014, 25(18): 68-75.
- [6] Cao W R, An Y T, Chen L F, et al. Visible-light-driven Ag₂MoO₄/Ag₃PO₄ composites with enhanced photocatalytic activity[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 701(15): 350-357.
- [7] Xu H, Zhao H Z, Song Y H, et al. g-C₃N₄/Ag₃PO₄ composites with synergistic effect for increased photocatalytic activity under the visible light irradiation [J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2015, 39: 726-734.
- [8] Wang B, Gu X, Zhao Y, et al. A comparable study on the photocatalytic activities of Ag₃PO₄, AgBr and AgBr/Ag₃PO₄ hybrid microstructures [J]. Applied Surface Science, 2013, 283(11): 396-401.
- [9] 覃利琴, 谭明雄, 陈渊, 等. 水热法一步合成球状 AgBr/Ag₃PO₄ 复合催化剂及其光催化性能 [J]. 化工新型材料, 2016, 44(5): 87-89.
- [10] Cao J, Luo B D, Lin H L, et al. Visible light photocatalytic activity enhancement and mechanism of AgBr/Ag₃PO₄ hybrids for degradation of methyl orange [J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 217/218(38): 107-115.
- [11] 褚亮亮, 董斌, 周建伟, 等. AgBr/Ag₃PO₄ 的制备、表征及光催化性能研究 [J]. 化工新型材料, 2015, 43(7): 134-136.
- [12] Pongsaton A, Sumetha S. Photocatalytic degradation of dyes by AgBr/Ag₃PO₄ and the ecotoxicities of their degraded products [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2016, 37(5): 711-719.
- [13] Song X H, Li R P, Xiang M M, et al. Morphology and photo-degradation performance of Ag₃PO₄ prepared by (NH₄)₃PO₄, (NH₄)₂HPO₄ and NH₄H₂PO₄ [J]. Ceramics International, 2017, 43(5): 4692-4701.

收稿日期: 2017-03-21

修稿日期: 2018-04-24

(上接第 193 页)

- [3] Karayianni C, Vassiliou P. A study on the reflectance of composite nickel electrodeposits [J]. Journal of Materials Science Letters, 1998, 17: 389-390.
- [4] Galletti C, Specchia S, Saracco G, et al. CO-selective methanation over Ru-γ-Al₂O₃ catalysts in H₂-rich gas for PEMFC applications [J]. Chemical Engineering Science, 2010, 65(1): 590-596.
- [5] Kamble V S, Londhe V P, Gupta N M, et al. Studies on the sulfur poisoning of Ru-RuO_x/TiO₂ catalyst for the adsorption and methanation of carbon monoxide [J]. Journal of Catalysis, 1996, 158(2): 427-438.
- [6] Chitpong N, Praserttham P, Jongsomjit B, et al. A study on characteristics and catalytic properties of Co/ZrO₂-B catalysts towards methanation [J]. Catalysis Letters, 2009, 128(1/2): 119-126.
- [7] Roh H S, Jun K W, Baek S C, et al. A highly active and stable catalyst for carbon dioxide reforming of methane: Ni/Ce-ZrO₂/θ-Al₂O₃ [J]. Catalysis Letters, 2002, 81: 147-151.
- [8] 韩秀枝. 一种工业镍/氧化铝催化剂的研究 [J]. 化学工程与装备, 2011(1): 34-35.
- [9] Borkar T, Harimkar S P. Effect of electrodeposition conditions and reinforcement content on microstructure and tribological properties of nickel composite coatings [J]. Surface and Coatings Technology, 2011, 205: 4124-4134.
- [10] 陈耀强, 赵宾, 龚茂初, 等. 甲烷在 Ni/Al₂O₃ 上的吸附 [J]. 催化学报, 1996(3): 102-104.
- [11] 赵安民. 合成气甲烷化镍基催化剂的研究 [D]. 上海: 华东理工大学, 2012.
- [12] 马胜利, 谭猗生, 张清德, 等. α-Ni/γ-Al₂O₃ 催化剂催化一氧化碳甲烷化反应的研究 [J]. 天然气化工, 2009, 34(6): 1-3.
- [13] 张文胜, 戴伟, 王秀玲, 等. 新型甲烷化催化剂的研究 [J]. 石油化工, 2005, 34(z1): 115-116.
- [14] 李志远, 米万良, 程庆, 等. 反应条件对甲烷化法去除重整氢气中 CO 的影响 [J]. 化工学报, 2009, 60(10): 2576-2582.

收稿日期: 2017-03-30

修稿日期: 2018-03-25