

文章编号: 1674-8085 (2021) 06-0030-04

界面反应法制备 Ag@AgCl 纳米棒及其光催化性能研究

邓卫珍, 贺维新, 刘雪霞, *王志军

(井冈山大学化学化工学院, 江西, 吉安 343009)

摘要: 采用界面反应法合成了一种表面负载 Ag 纳米颗粒的 Ag@AgCl 纳米棒复合物。通过 IR、XRD、SEM、TEM、XPS 等手段对所制备材料进行表征。结果表明, 采用界面法可以在常温、常压下将纳米颗粒负载在 Ag 纳米棒上。对所制备材料的光催化性能进行研究, 由测试结果可知, 该纳米复合材料在可见光下催化亚甲基蓝 (MB) 的活性要明显优于二氧化钛 (P-25), 且光照 15 min 后 MB 的降解可达 96%。研究结果将为银/卤化银体系材料的开发及在可见光光催化领域的应用提供新的思路。

关键词: 界面反应; 银; 纳米棒; 光催化; 亚甲基蓝

中图分类号: O643.36

文献标识码: A

DOI:10.3669/j.issn.1674-8085.2021.06.006

SYNTHESIS OF Ag/AgCl NANORODS BY INTERFACE REACTION METHOD AND ITS PHOTOCATALYSIS PERFORMANCE

DENG Wei-zhen, HE Wei-xin, LIU Xue-xia, *WANG Zhi-jun

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Jinggangshan University, Ji'an, Jiangxi 343009, China)

Abstract: In this paper, an Ag@AgCl nanorods composites was prepared by using a simple interface reaction method. IR, XRD, SEM, TEM, XPS and other means were used to characterize the as-prepared materials. The results showed that the Ag nanoparticles could load on the nanorod at room temperature and atmospheric pressure by interface reaction method. The detection results of its photocatalytic properties showed that the Ag@AgCl nanorods composites displayed better activity than that of TiO₂ (P-25). The results of this paper provided novel approach for exploiting and utilizing Ag/AgX materials in photocatalysis.

Key words: interface reaction; Ag; nanorod; photocatalysis; methylene blue

目前我国染料年总产量约为 15 万吨, 达到世界染料总产量的 17% 左右而居世界前列。然而, 染料废水对环境危害极大。其中, 纺织工业中的染料污染物是水污染的重要来源, 并且其生成的染料废水约占工业废水排放量的 35% 左右^[1-3]。首先, 染料生产原料主要是芳香族、蒽醌系等物质, 因此染

料降解的难度大、周期长、化学需氧量 (COD) 极高。其次, 染料色度高, 即使少量进入江河水域也会使该水域色度明显增加, 降低光线射入量, 从而影响该水域水生植物的光合作用, 进而影响到该片水域的生态平衡。再次, 大部分染料对生物都有毒性, 如果直接排放到环境中会危害人类和其他生物

收稿日期: 2021-09-19; 修改日期: 2021-10-15

基金项目: 国家自然科学基金项目(21764007); 江西省教育厅科技计划项目(GJJ201019, GJJ180590); 井冈山大学博士科研启动项目(JZB15015, JZB15003)

作者简介: 邓卫珍(1997-), 女, 江西新余人, 井冈山大学化学化工学院材料化学专业 2018 级本科生(E-mail:1807104034@jgsu.edu.cn);

贺维新(1998-), 男, 江西萍乡人, 井冈山大学化学化工学院化学专业 2017 级本科生(E-mail:1119228533@qq.com);

刘雪霞(1986-), 女, 山东菏泽人, 讲师, 博士, 主要从事分析检测研究(E-mail:lxedu2015@163.com);

*王志军(1985-), 男, 河南郑州人, 讲师, 博士, 主要从事纳米材料的开发及性能研究(E-mail:wangzhijun@jgsu.edu.cn).

的生命健康。最后,染料的化学性质稳定,成分、结构复杂,生产过程中的副反应较多,导致了染料废水的处理难度。传统降解染料的方法,如电化学氧化法、臭氧氧化法、物理氧化法等需要耗费大量的人力、物力,污水处理成本高,对于一些水溶性染料降解效果不好^[4]。因此,开发一种高效、低成本的方法降解水中可溶性染料是十分必要的。

太阳能是一种清洁、可持续的能源,将其用于污染物降解领域能降低污水处理成本。光催化降解染料是一种清洁、性价比高的方法,具有节约能源、降解彻底、不产生二次污染、对设备要求低等特点,是一种理想的污水处理技术^[5-7]。目前,常用的光催化剂例如二氧化钛(TiO_2)的激发光源为紫外光^[8-10]。然而,紫外光仅占到达地球表面全部太阳光的4%,而可见光占43%。同时, TiO_2 带隙较宽,可以达到3.2 eV,致使 TiO_2 很难响应可见光^[11-14]。因此, TiO_2 对可见光的利用率较低,从而限制了其在光催化领域的应用^[15-16]。开发新的可见光催化剂的需求是十分迫切的。研究发现,某些纳米结构的贵金属表现出独特的表面等离子体共振效应(Surface plasmon resonance, SPR),当这种共振频率与入射光波频率相同时,宏观上就表现金属纳米粒子为对光的吸收。当前,银/卤化银体系材料在光催化领域表现出良好的催化活性从而受到研究者广泛关注^[17-20]。同时,银的化合物具有良好的抗菌性能。因此,开发新型的银/卤化银体系材料并将其作为催化剂,应用于光催化污染物降解领域,对环境污染治理具有巨大的市场和应用前景。

通过采用界面反应法合成了一种新型的 $\text{Ag}@\text{AgCl}$ 纳米棒复合物,实验过程在常温、常压下即可完成。所制备催化剂在可见光照射下对MB的降解具有较好的催化活性。本研究对新型银/卤化银体系材料的开发及其在光催化领域的应用提供了一定的理论基础。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

甲酸甲酯(HCOOCH_3),乙酸乙酯(Ethyl acetate),甲醛(HCHO),甲酸(HCOOH),聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、硼氢化钠(NaBH_4)、三氯化

铁(FeCl_3)、亚甲基蓝(MB)、二氧化钛(P-25)和硝酸银(AgNO_3)均购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司。实验过程中用水为超纯水($18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$)。

Bruker Vertex 70 傅里叶红外光谱仪; PHILIPS XL-30 ESM 场发射扫描电子显微镜; JEM-2000 FX 场发射透射电子显微镜; VG ESCALAB MKILX-ray 射线光电子能谱仪; BRUCKER D8 ADVANCE X 射线粉末衍射仪; UV-3600 紫外-可见-近红外分光光度计。

1.2 样品的制备

1.2.1 Ag(I) 配合物的制备

首先,配制 $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ AgNO_3 水溶液,将0.6 mL AgNO_3 水溶液和10 mL 二次水混合。然后,将3 mL 甲酸甲酯逐滴加入至上述溶液中,待界面出现白色薄膜后静置2 min 使反应完全,收集生成的白色薄膜。最后,收集的白色薄膜用二次水离心3次,转速为 $5500 \text{ rpm}\cdot\text{min}^{-1}$,除去多余的银离子和甲酸甲酯。收集生成的产品并密封保存。

1.2.2 Ag 纳米棒的制备

配制 $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaBH_4 水溶液,将 NaBH_4 水溶液缓慢滴加到含有Ag(I)配合物的溶液中。混合物的颜色由白色变为淡黄色,最后变为深色,静置30 min。用二次水离心3次,转速 $5500 \text{ rpm}\cdot\text{min}^{-1}$,除去过量的 NaBH_4 。收集生成的产品并密封保存。

1.2.3 Ag@AgCl 纳米棒复合物的制备

将Ag纳米棒加入到3 mL 水溶液中,加入3 mL $50 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ PVP,缓慢滴加 $0.02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ FeCl_3 水溶液,直至其颜色变为棕色。将混合物振动约30 min,用二次水离心3次,转速 $5500 \text{ rpm}\cdot\text{min}^{-1}$,除去多余的 FeCl_3 和PVP。收集生成的产品并密封保存。

1.3 光催化性能表征

将5.0 mg 所制备样品和P-25加入到装有4 mL MB溶液(质量浓度为 $10 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$)的比色管中,超声20 min 后将上述溶液在黑暗中反应60 min,使吸附-脱附达到平衡。然后用带紫外截止滤光片的钨氙弧光灯($\lambda \geq 420 \text{ nm}$ 的可见光)照射样品进行光催化反应。每隔一段时间取出部分溶液,高速离心10 min 后,用紫外-可见分光光度计测定样品的吸光度。取样时间设定为3、6、9、12、15 min。

2 结果与讨论

2.1 不同溶剂与 AgNO₃ 的界面反应

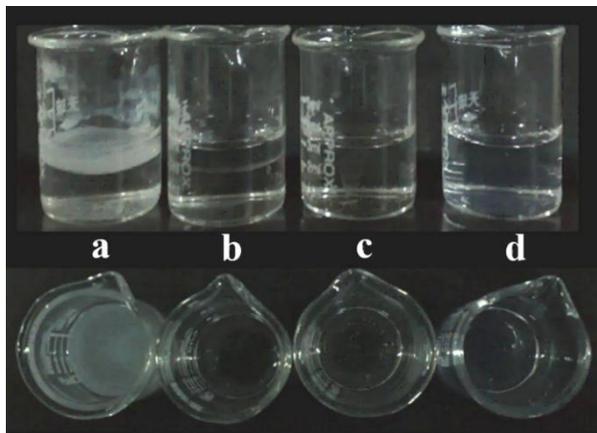


图1 溶剂为(a)甲酸甲酯, (b)乙酸乙酯, (c)甲酸和(d)甲醛时溶液的照片

Fig. 1 The pictures of solution (a) HCOOCH₃, (b) Ethyl acetate, (c) HCOOH and (d) HCHO

本方法考察了不同溶剂与 AgNO₃ 的界面反应。由图 1 可知, 当选用甲酸甲酯作为溶剂时溶液表面出现了白色薄膜, 而在乙酸乙酯, 甲酸和或甲醛作为溶剂的溶液中则没有产生白色薄膜。另外, 在在乙酸乙酯和甲酸溶液中是澄清溶液, 而在甲醛溶液中出现浑浊现象。分析四种溶剂分子结构特征可知, 溶液中单独存在甲酰基或酯基时均不能产生白色薄膜。当溶液中同时存在甲酰基和酯基时才能在溶液表面形成白色薄膜。因此, Ag(I)配合物的生成是由甲酰基和酯基共同作用的结果。

2.2 形貌表征

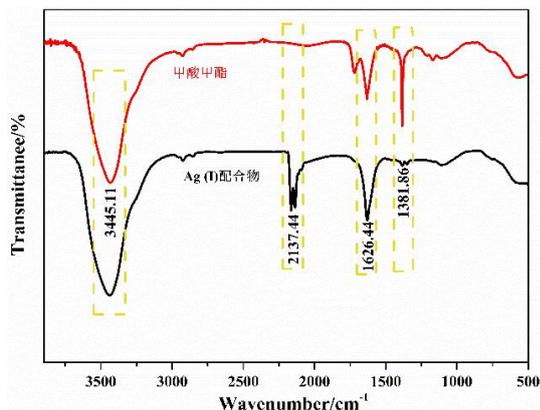


图2 Ag(I)配合物和甲酸甲酯的 IR 图

Fig. 2 IR of Ag(I) coordination compound and HCOOCH₃

图 2 是 Ag(I)配合物和甲酸甲酯的红外光谱(IR)图。其中 3445.11 cm⁻¹ 处的峰是 O-H 的变形振动和

伸缩振动, 2137.44 cm⁻¹ 处的峰是腈基的伸缩振动, 1626.44 cm⁻¹ 处的峰是 C=O 的伸缩振动, 1381.86 cm⁻¹ 处的峰归属于 C-O-C 的伸缩振动。由红外分析可知, 当用甲酸甲酯作为溶剂时采用界面反应法成功制备了 Ag(I) 配合物。

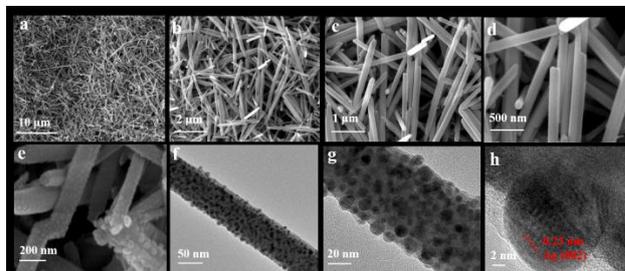


图3 (a-d)Ag 纳米棒的 SEM 图; Ag@AgCl 纳米棒复合物的 (e)SEM, (f, g)TEM 和(h)HRTEM 图

Fig. 3 SEM of (a-d) Ag and Ag@AgCl nanorods; TEM (f, g) and HRTEM (h) of Ag@AgCl nanorods

采用扫描电镜(SEM)和透射电镜(TEM)分析所制备样品的微观形貌。图 3a-d 是 Ag 纳米棒的 SEM 图。由图可知, Ag 纳米棒为表面光滑的棒状结构, 其长度在 2~4 μm 之间, 而该纳米棒的直径较为均匀, 为 180 nm。由 Ag@AgCl 纳米棒复合物的 SEM 图(图 3e)可知, 该纳米复合物的微观形貌也为棒状, 且纳米棒的表面负载大量的纳米颗粒。由 Ag@AgCl 纳米棒复合物的 TEM 图(图 3f 和 3g)可知纳米颗粒的直径在 5~15 nm 之间。Ag@AgCl 纳米棒复合物的高分辨透射电镜(HRTEM)图(图 3h)可明显的看到纳米颗粒的晶格, 晶面间距为 0.23 nm, 对应于单质银的(002)晶面^[21]。

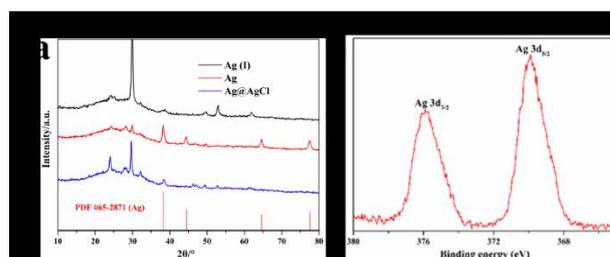


图4 (a) Ag(I), Ag 和 Ag@AgCl 纳米棒复合物的 XRD 图; (b) Ag@AgCl 纳米棒复合物的 XPS 图

Fig. 4 (a) XRD of Ag(I), Ag and Ag@AgCl nanorods; (b) XPS of Ag@AgCl nanorods

图 4a 是 Ag(I), Ag 和 Ag@AgCl 纳米棒复合物的 X 射线衍射(XRD)图。图中 38.2、44.4、64.5、77.4° 处的峰分别归属于立方相银的(111), (200), (220)和(311)晶面^[22]。而在 24.6° 的峰归属于 AgCl 的晶面。另外, 在 Ag@AgCl 纳米棒复合物的 X 射

线光电子能谱(XPS)图(图4b)中, 375.9、369.9 eV处的峰分别归属于金属银的 $3d_{3/2}$ 和 $3d_{5/2}$ 特征峰。由以上分析结果可知, 纳米棒上负载的颗粒为单质Ag纳米颗粒。

2.3 Ag@AgCl的光催化性能

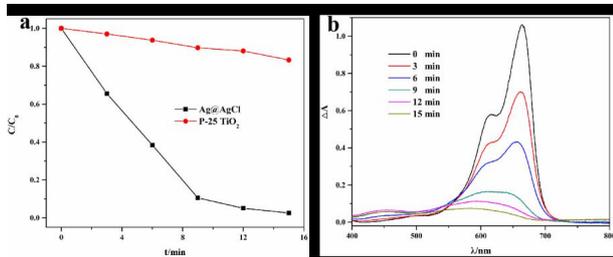


图5 (a) Ag@AgCl 纳米棒和 P-25 对 MB 的降解曲线;
(b) 光催化降解 MB 吸收光谱图

Fig.5 (a) Degradation curves of MB by Ag@AgCl nanorods and P-25; (b) UV-vis spectra of MB

我们研究了 Ag@AgCl 纳米棒复合物在可见光范围内对 MB 的光催化降解能力。如图 5a 所示, Ag@AgCl 纳米棒复合物的光催化活性明显优于二氧化钛(P-25), 这主要是因为负载在纳米棒上的 Ag 纳米颗粒提供了较多的活性位点, 极大的提高了样品降解 MB 的活性。图 5b 为样品对 MB 在不同降解时间的吸收光谱曲线图。由图可知, 随着降解反应的进行, MB 的特征吸收峰不断降低, 并出现蓝移, 表明 MB 在可见光照射下逐渐被降解。反应经过 15 min 后, MB 在可见光区的吸收接近完全消失, 脱色率可达 96%。

3 小结

通过采用界面反应法合成了 Ag@AgCl 纳米棒复合物, 并研究了所制备材料的光催化降解亚甲基蓝(MB)的能力。研究表明, 在纳米棒上负载的 Ag 纳米颗粒为材料提供了较多的活性位点, 使其在可见光照射下, 与纯 TiO₂ 相比表现出明显的光催化活性。同时, 所制备材料经过 15 min 的可见光照后对 MB 的降解可达 96%。

参考文献:

[1] Agarwal S, Tyagi I, Gupta V K, et al. Kinetics and thermodynamics of methyl orange adsorption from aqueous

solutions-artificial neural network-particle swarm optimization modeling [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2016, 218 (6): 354-362.

[2] Rani M, Shanker U. Sun-light driven rapid photocatalytic degradation of methylene blue by poly (methyl methacrylate) metal oxide nanocomposites [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2018, 559 (24): 136-147.

[3] Peng X, Huang D, Odom W T, et al. Adsorption of anionic and cationic dyes on ferromagnetic ordered mesoporous carbon from aqueous solution: Equilibrium, thermodynamic and kinetics [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2014, 430 (18): 272-282.

[4] Yagub M T, Sen T K, Afroze S, et al. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review [J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2014. 209 (7): 172-184.

[5] Cai Z, Sun Y, Liu W, et al. An overview of nanomaterials applied for removing dyes from wastewater [J]. *Environmental science and pollution research international*, 2017, 24 (19): 15882-15904.

[6] Santhosh C, Velmurugan V, Jacob G, et al. Role of nanomaterials in water treatment applications: A review [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 306 (24): 1116-1137.

[7] Zheng X Z, Wang J H, Liu J J, et al. Photocatalytic degradation of benzene over different morphology BiPO₄: revealing the significant contribution of high-energy facets and oxygen vacancies [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 243 (4): 780-789.

[8] Bian X, Ji R. Photocatalytic degradation of methyl blue by tourmaline-coated TiO₂ nanoparticles [J]. *Desalination and Water Treat*, 2016, 57 (41): 19292-19300.

[9] 谢桂香,林霞晖,张著森.BiOBr/TiO₂ 复合光催化材料的制备及其光催化性能的研究[J].*井冈山大学学报:自然科学版*,2018, 39(4): 28-33.

[10] Ab A N A, Palaniandy P, Aziz H A, et al. Review of the mechanism and operational factors influencing the degradation process of contaminants in heterogenous photocatalysis [J]. *Journal of Chemical Research*, 2016, 40 (11): 704-712.

[11] Kalikeri S, Kamath N, Gadgil D J, et al. Visible light-induced photocatalytic degradation of Reactive Blue-19 over highly efficient polyaniline-TiO₂ nanocomposite:

- a comparative study with solar and UV photocatalysis [J]. *Environmental science and pollution research international*, 2018, 25 (4): 3731-3744.
- [12] Zhou X, Zhou S, Ma F, et al. Synergistic effects and kinetics of rGO-modified TiO₂ nanocomposite on adsorption and photocatalytic degradation of humic acid [J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, 235 (7): 293-302.
- [13] Shi J, Kuwahara Y, An T, et al. The fabrication of TiO₂ supported on slag-made calcium silicate as low-cost photocatalyst with high adsorption ability for the degradation of dye pollutants in water [J]. *Catalysis Today*, 2017, 281 (5): 21-28.
- [14] Zhang G, Wang B, Sun Z, et al. A comparative study of different diatomite-supported TiO₂ composites and their photocatalytic performance for dye degradation [J]. *Desalination and Water Treat*, 2016, 57 (37): 17512-17522.
- [15] Cha B J, Woo T G, Park E J, et al. Photo-catalytic activity of hydrophilic-modified TiO₂ for the decomposition of methylene blue and phenol [J]. *Current Applied Physics*, 2017, 17(11): 1557-1563.
- [16] Abou-gamra Z M, Ahmed M A. Synthesis of mesoporous TiO₂-curcumin nanoparticles for photocatalytic degradation of methylene blue dye [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 2016, 160 (7): 134-141.
- [17] Mei F F, Dai K, Zhang J F, et al. Construction of Ag SPR-promoted step-scheme porous g-C₃N₄/Ag₂VO₄ heterojunction for improving photocatalytic activity [J]. *Applied Surface Science*, 2019, 488 (25): 151-160.
- [18] Wang S M, Li D L, Sun C, et al. Highly efficient photocatalytic treatment of dye wastewater via visible - light-driven AgBr-Ag₃PO₄/MWCNTs [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2014, 383-384 (3): 128-136.
- [19] 齐焯迪, 张诗琪, 周鑫悦, 等. 基于纳米银-二氧化钛-壳聚糖复合物修饰电极的芦丁电化学传感器的构建及其应用研究[J]. *井冈山大学学报: 自然科学版*, 2019, 40(2): 10-14.
- [20] Tang L B, Ji R B, Li X M, et al. Energy-level structure of nitrogen-doped graphene quantum dots [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2013, 1(32): 4908-4915.
- [21] Liu X X, Wang J, Wang Y F, et al. In situ functionalization of silver nanoparticles by gallic acid as a colorimetric sensor for simple sensitive determination of melamine in milk [J]. *ACS Omega*, 2021, 6 (36): 23630-23635.
- [22] Li L, Zhang N, Zhang M Y, et al. Ag-nanoparticle-decorated 2D titanium carbide (Mxene) with superior electrochemical performance for supercapacitors [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(6): 7442-7450.