Preparation and Photocatalytic Properties of Visible-Light Responsive Convex Polyhedra-Like AgCl Nanoarchitectures

Tianya Zhou, Haopeng Liu, Bing Wu, Feng Cao*

Key Laboratory for Anisotropy and Texture of Materials (Ministry of Education), School of Material Science and Engineering, Northeastern University, Shenyang Liaoning Email: 1969310061@qq.com, *caof@atm.neu.edu.cn

Received: Oct. 28th, 2016; accepted: Nov. 19th, 2016; published: Nov. 22nd, 2016

Copyright © 2016 by authors and Hans Publishers Inc. This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY). <u>http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/</u>

CC O Open Access

Abstract

Novel convex polyhedra-like AgCl nanoarchitectures were synthesized via a facile refluxing method in the polyoldiethylene glycol (DEG). The microstructure and photocatalytic properties of the prepared materials were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscope, diffuse reflectance spectroscopy and UV-visible spectrophotometry. Results show that the as-obtained AgCl nano-polyhedra could effectively increase the absorption of the photocatalysts from UV-light to visible light and show an obvious efficient photocatalytic activity for degradation of RhB dye. Besides, the stability of the product in organic dye photodegradation process was also investigated.

Keywords

AgCl, Convex Polyhedral, Visible-Light, Stability

可见光响应型纳米AgCl凸多面体制备及光催化 性能研究

周天亚,刘昊鹏,武 冰,曹 凤*

东北大学材料科学与工程学院,材料各向异性与织构教育部重点实验室,辽宁 沈阳 *通讯作者。 Email: 1969310061@qq.com, *caof@atm.neu.edu.cn

收稿日期: 2016年10月28日; 录用日期: 2016年11月19日; 发布日期: 2016年11月22日

摘要

本文采用一种简单的高温溶剂方法合成了新颖的凸多面体状AgCl半导体纳米材料。通过X射线衍射仪, 扫描电子显微镜,漫反射光谱和紫外-可见分光光度计对材料的微观结构和光催化性能进行了表征。结 果显示,所得到的凸多面体氯化银纳米材料在可见光区间显示了非常好的吸收,并在降解罗丹明B染料 的过程中显示出高效的光催化活性。此外,我们对所制得的AgCl凸多面体的光催化稳定性也进行了探讨。

关键词

AgCl, 凸多面体, 可见光, 稳定性

1. 引言

21 世纪半导体光催化技术作为一种清洁环保、有效实用的处理手段,正为越来越多的人所熟知。它利用光生电子和空穴有效氧化分解有机物,效果显著。但以 TiO₂为代表的大部分传统半导体光催化剂对 太阳光利用率较低且光生载流子易复合、量子效率较低,因而能够制备出一种光响应范围宽、量子效率 高的新型半导体光催化剂显得格外重要。而银基纳米材料因具有良好的表面等离子体效应(SPR)、可见光 响应范围更宽等优点,受到材料研究者的重视。

纳米材料的性能与其尺寸形貌密切相关,如何控制银基材料的形貌尺寸显得极为重要[1][2][3]。Hu [4]等利用以琼脂为反应介质的生物辅助合成方法制备出了凹面立方体 Ag@AgCl 的复合光催化剂。Bi [5] 等利用 FeCl₃作为氧化剂原位氧化合成了 Ag/AgCl 核 - 壳纳米线。李高英[6]等采用离子液体法,以离子 液体(DESs)为溶剂,柠檬酸三钠为还原剂,氯金酸为晶种,硝酸银为银源,制备出了 Ag@AgCl 纳米结 构。胡荣等[7]利用超声微乳液法,以十二烷基磺酸钠(SDS)、乙醇、正丁醇和异辛烷的混合物作为复合乳 化剂,合成了 Ag@AgCl 的复合纳米颗粒。但现在已有的大多数制备方法:步骤繁杂、条件苛刻;不利 于大规模合成;且不同程度地使用到了价格昂贵、毒性较强且不稳定的原料和有机溶剂,易污染环境。 因此寻找一种绿色经济的制备方法已成为极其重要的课题。

本实验从绿色化学出发,以 AgNO₃和 KCl 作为反应物,以难挥发、无腐蚀、低毒的一缩二乙二醇(DEG) 和水溶性高分子聚合物聚乙烯吡咯烷酮(PVP)分别作为反应介质和表面活性剂,并采用一种简单的高温溶 剂方法制备具有凸多面体形貌的 AgCl 纳米可见光催化剂,随后考察该纳米复合光催化剂的可见光吸收性 能与光催化活性,并探究了循环使用次数对其光催化活性的影响。

2. 实验材料及方法

2.1. 可见光光催化剂的制备

实验中先称取 4 mmol KCl (国药分析纯)、0.64 g 聚乙烯吡咯烷酮(PVP,国药分析纯)溶于 60 ml 一缩 二乙二醇(DEG,国药分析纯)中制得 A 溶液;再称取 2 mmol AgNO₃ 溶入 20 ml 一缩二乙二醇中获得 B 溶液;在磁力搅拌下,将 B 溶液缓慢滴加到 A 溶液中,待两部分溶液完全混合后,利用加热套在 120℃ 的条件下,常压加热搅拌 1 h,然后离心、水洗、醇洗、烘干,即可得到 AgCl 样品。

2.2. 样品的表征

利用 X 射线衍射仪(SmartLab 日本理学 Rigaku 公司)对所制样品的晶相结构进行分析测量。采用场 发射扫描电子显微镜(JMS-7001F 日本电子 JEOL 公司)观察样品,了解其表面形貌及尺寸。通过紫外 - 可 见分光光度计(PerkinElmer 公司 Lambda750s 型)对所得样品进行紫外 - 可见漫反射光谱及紫外 - 可见吸 收光谱分析。

2.3. 可见光催化性能测试

实验中利用在可见光下降解罗丹明 B 的快慢,评价该催化剂催化性能的优劣。将 40 mg 所制备的的 催化剂样品超声分散到盛有 50 ml 5 × 10⁻⁵ mol/L 罗丹明 B 水溶液的石英光反应器中,在黑暗处搅拌 1 h 以达到脱附 - 吸附平衡。最后调整光源中心使其距离反应器 20 cm,开启冷凝水、高压氙灯(λ > 420 nm, 500 W),每间隔一定时间取样并进行离心分离,获取上清液,利用紫外 - 可见分光光度计测定不同时间 点下罗丹明 B 的浓度。同时设置未加催化剂与未加光的作为对照组。

3. 实验结果与讨论

3.1. 样品的表征结果

3.1.1. 样品的 XRD 表征

图 1 为所制备样品的 XRD 图谱及其对应的标准 PDF 卡片。图 a 是 10° ≤ 20 ≤ 90°快扫时获得 XRD 图 谱,图 b 是 30° ≤ 20 ≤ 45°慢扫时获得的 XRD 图谱,结合图 c 分析可得样品的 X 射线衍射峰与 AgCl 立方 晶相的标准卡片 JCPDS 31-1238 完全吻合而且在 38.3°左右单质 Ag 的(111)特征衍射峰尚未出现,说明所 得样品为具有立方晶相的 AgCl。此外该样品的衍射峰较尖锐,半峰宽较大且未出现其它杂质峰,这表明 本实验制备的 AgCl 样品的纯度与结晶度都很高。

3.1.2. 样品的 FESEM 表征

利用场发射扫描电子显微镜(FESEM)对样品的形貌和尺寸进行表征,结果如图 2 所示。在低倍数 FESEM 图片中,可看出样品分布均匀、形貌规整、尺寸均一、无颗粒团聚现象。在高倍数图片中,可发 现每个样品小颗粒均呈现独特的凸多面体的形状,且颗粒的尺寸都在 800 nm 左右,显示出优异的形貌特 征。这得益于作为反应介质的 DEG 与作为表面活性剂的 PVP。反应物在 DEG 中均匀分散、独立反应; PVP 作为高分子聚合物,具有优良的胶体保护作用、粘接性、成膜性[8]。此外由于 PVP 是具有两亲性质 的大分子,亲水与亲油性能都比较强。PVP 的这种分子结构使其对固体表面具有优良的吸附作用,亲水 性能所形成的立体屏蔽能力,使固体粒子具有优良的分散稳定性[9],因此可以实现对 AgCl 粒径与形貌 的有效控制。尹兆益[10]等也证实在制备羟基磷灰石的过程中, PVP 吸附在 nHAP 的表面形成颗粒扩散 阻碍并增加扩散距离,从而实现对 nHAP 尺寸形貌的调控。

3.1.3. 样品的 UV-Vis 漫反射光谱分析

文献报道体相 AgCl 半导体的理论禁带宽度: $E_{AgCl} = 3.2 \text{ eV}$,理论光吸收阈值: $\lambda_{AgCl} = 387.5 \text{ nm}$,其 光响应范围在紫外光区[11]。但在图 3 中我们可以明显地看出:所得 AgCl 样品除了在 $\lambda < 420 \text{ nm}$ 的紫外 光区有一个较陡峭的吸收边外,在可见光区也存在一个明显的吸收峰,原因可能与采用的制备方法有关。 实验中我们以 DEG 为反应介质,DEG 是带有两个羟基的醚,具有一定的还原性,在加热过程中,极有 可能将部分 Ag+还原为单质 Ag。此外姚宝慧等人也证实:极有可能是 PVP 分子内存在的部分具有还原 性的小分子,将 AgCl 还原为纳米尺度的单质 Ag [12]。在 XRD 表征中并未出现明显的金属 Ag 的特征衍 射峰,我们分析可能是 Ag 的含量较少且分布极为均匀,以至超出 X 射线衍射仪的检测极限。纳米单质



Figure 1. The XRD patterns of AgCl, (a) the obtained AgCl sample $(10^{\circ} \le 2\theta \le 90^{\circ})$; (b) the obtained AgCl sample $(30^{\circ} \le 2\theta \le 45^{\circ})$; (c) the standard PDF card (JCPDS 31-1238)

 图 1. 所制备的 AgCl 样品的 X 射线衍射图谱,其中 a 为 AgCl 样品(10°≤20≤90°),b 为 AgCl 样品(30°≤20≤ 45°), c 为及 AgCl 的立方晶相的标准卡片(JCPDS 31-1238)



Figure 2. The FESEM micrographs of AgCl samples with different resolutions 图 2. 所制备的 AgCl 样品的不同分辨率的 FESEM 图

Ag的存在产生了表面等离子体共振效应,从而拓宽了材料的光吸收范围,表现出良好的可见光吸收性能 [13] [14]。

3.2. 样品的可见光催化性能测试

为评价 AgCl 光催化剂的催化活性,我们在可见光下开展了对罗丹明 B 的降解实验。实验进行前, 首先进行暗态吸附实验,结果如图 4 中的 a 曲线: 30 分钟后,罗丹明 B 的浓度下降 15%左右,这可能与 小尺寸、大比表面积的 AgCl 所具有的良好吸附效果有关。另外 b 曲线为空白实验,表明在有光照而无催 化剂存在的情况下,罗丹明 B 的浓度几乎不发生变化,可以排除罗丹明 B 在可见光下的自降解作用对光 催化反应的影响。c 曲线为可见光下 AgCl 对罗丹明 B 的降解曲线,整体上看该样品的催化性能优异,在 10 分钟内将 50 ml 的罗丹明 B 降解完全,这与该催化剂样品在可见光下具有强烈的吸收性能相吻合。



Figure 3. UV-Vis diffuse reflectance spectrum of the obtained AgCl samples

图 3. AgCl 样品的 UV-Vis 漫反射光谱



Figure 4. (a) dark adsorption; (b) blank; (c) Photocatalytic performances of the AgCl photocatalyst for degradation of rhodamine B under visible light irradiation 图 4. (a) 暗态吸附, (b) 空白实验, (c) 可见光下 AgCl 对 罗丹明 B 的降解曲线

3.3. 样品的重复利用性测试

在实际使用过程中,催化活性是否稳定同样是评判催化剂性能优劣的重要指标。通过开展重复使用 实验,获取稳定性相关指标。图 5 为 AgCl 样品多次循环使用可见光催化降解实验曲线图。图中可见:经 过 3 次可见光催化实验,样品仍能保持较高的可见光催化活性,都能在 15 分钟内将罗丹明 B 降解完全, 展现出良好循环稳定性。

3.4. AgCl 样品的循环回收产物的 FESEM 表征

图 6 为 AgCl 样品循环降解实验后的回收产物的 FESEM 图。从图中可以发现,相比于未进行可见光 催化降解实验的 AgCl 样品,回收产物在尺寸和形貌上基本未发生太大的变化,显示出极好的稳定性。但 在回收产物的表面可以清晰发现有少量白色小颗粒,且伴随循环次数的增加,白色小颗粒的数目也在增 加。结合 AgCl 的自身特点,我们推测白色小颗粒很有可能是在可见光降解过程中,部分光生电子与样品



Figure 5. Recycling tests of AgCl for rhodamine B photodegradation under visible light irradiation ($\lambda > 420$ nm) 图 5. AgCl 样品多次循环可见光催化降解曲线($\lambda > 420$ nm)



Figure 6. The FESEM micrographs of AgCl samples after recycling tests. (a) 1st, (b) 2nd, (c) 3rd 图 6. AgCl 样品的循环回收产物的 FESEM 图。(a) 一次使用, (b) 二次循环使用, (c) 三次循环使用

表面游离的 Ag⁺结合,生成的金属 Ag 颗粒。

3.5. AgCl 样品的循环回收产物的 XRD 表征

为检验回收产物表面负载的白色小颗粒是否为单质 Ag,我们对第三次可见光降解后的回收产物进行 X 射线衍射分析,图 7 为回收产物的 XRD 图谱。可以看出在 20 = 38.3°位置出现单质 Ag 的(111)晶面特 征衍射峰,表明可见光催化降解后,在原有的 AgCl 表面已有单质银的生成。此时在 XRD 图谱上也未检 测到其它物质或晶相的特征峰,证明 3 次光降解后的回收产物为单一的 Ag 和 AgCl 的复合物。

3.6. 循环回收产物的 UV-Vis 漫反射分析

图 8 为循环回收产物的 UV-Vis 漫反射光谱。与未进行可见光降解的 AgCl 样品相比,其光吸收阈值 出现明显红移,尤其需要指出的是,在未进行可见光降解前的样品在可见光区存在一个明显的吸收峰, 而经过 3 次循环降解之后,其在可见光区的吸收峰已演变为对整个可见光区的较为明显的吸收,可见光 吸收性能显著提升。结合对循环回收产物的 FESEM 和 XRD 表征分析,我们认为这种现象与样品表面出 现的白色 Ag 颗粒有关。在可见光下 e-受光激发,从价带跃迁到导带上,在一定的条件下被 AgCl 样品表 面的 Ag+俘获而形成金属 Ag 附着在 AgCl 样品表面。在可见光下纳米 Ag 中受光激发的电子与光电场耦



Figure 7. The XRD patterns of the obtained samples after recycling tests

图 7. AgCl 样品第 3 次降解回收产物的 XRD 图谱



samples after recycling tests 图 8. 循环降解实验后的回收产物的 UV-Vis 漫反射光谱

合,产生表面等离子体共振效应,拓展光吸收范围,使 AgCl 光催化剂的光吸收阈值得以大尺度红移,以 至于在整个可见光区都有明显的吸收[15]。此外,由于金属 Ag 的费米能级比 AgCl 导带位更低,材料内 部的光生载流子会向金属一侧进行移动,在 Ag 与 AgCl 之间构成极化电场,促使光生电子与空穴分离, 降低光生载流子复合的几率,提高了量子效率,材料具有更高的稳定性与催化活性,因而在经过 3 次可 见光降解后仍可以在 15 分钟内将罗丹明 B 降解完毕。

4. 结论

实验中采用了分别以 DEG 和 PVP 为反应介质和表面活性剂的高温溶剂方法,制备出了具有凸多面体形貌的 AgCl 纳米光催化剂,并对其相关性能指标进行表征。结果显示由于在光催化的过程当中部分 Ag+转化为单质 Ag 而与 AgCl 基体形成了 AgCl-Ag 复合材料,光催化剂的可见光响应范围得到极大的拓展,可见光催化性能得以大幅度提升。此外纳米贵金属 Ag 产生的表面等离子体共振效应降低了光生载流子的复合,从而使得该催化剂在可见光循环降解测试中表现出良好的稳定性。接下来我们将进一步研究合成方法对形貌尺寸的影响以及银基光催化纳米材料的催化机理,争取早日将该种材料投入到实际生

Hans汉斯

产生活中。

参考文献 (References)

- Zhu, Y.H., Zheng, H.G., Qian, Y.T., et al. (2003) Synthesis of Ag Dendritic Nanostructures by Using Anisotropic Nickel Nanotubes. *Materials Research Bulletin*, 38, 1829-1834. <u>https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2003.08.004</u>
- [2] Toshima, N., Yonezawa, T. and Kushihashi, K. (1993) Polymer-Protected Palladium-Platinum Bimetallic Clusters: Preparation, Catalytic Properties and Structural Considerations. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 89, 2537-2543. <u>https://doi.org/10.1039/FT9938902537</u>
- [3] Wei, G.D., Nan, C.W., Lin, Y.H., et al. (2003) Self-Organized Synthesis of Silver Chainlike and Dendritic Nanostructures via a Solvothermal Method. Chemistry of Materials, 15, 4436-4441. <u>https://doi.org/10.1021/cm034628v</u>
- [4] Hu, P., Hu, X., Chen, C.J., Hou, D.F. and Huang, Y.H. (2014) Biomaterial-Assisted Synthesis of AgCl@Ag Concave Cubes with Efficient Visible-Light-Driven Photocatalytic Activity. *CrystEngComm*, 16, 649-653. <u>https://doi.org/10.1039/C3CE41925H</u>
- [5] Bi, Y.P. and Ye, J.H. (2009) In Situ Oxidation Synthesis of Ag/AgCl Core-Shell Nanowires and Their Photocatalytic Properties. Chemical Communications, 6551-6553.
- [6] 李高英, 刘颖, 母建林, 任卫安, 刘鹏, 文晓刚. Ag/AgCl纳米枝状结构的制备及其光催化性能研究[J]. 功能材料, 2012(9): 1139-1142.
- [7] 胡荣,任志敏,陈超,王智宇. 超声微乳液法制备 Ag/AgCl 复合纳米颗粒及其光催化性能研究[J]. 材料导报, 2012(4): 27-29.
- [8] 卢文胜. 聚乙烯毗咯烷酮在甲硝哇片制备中的应用[J]. 中南药学, 2005(5): 354-355.
- Zhao, D., Wu, G. and Xu, B.Q. (2005) Synthesis and Characterization of Au@Pt Nanoparticles. *Chinese Science Bulletin*, 50, 1846-1848. <u>https://doi.org/10.1360/982004-653</u>
- [10] 尹兆易, 宁成云, 郑华德, 程海梅, 谭帼馨, 雷淑梅. PVP 为模板控制合成纳米羟基磷灰石及其机理[J]. 功能材 料, 2009(6): 1042-1045.
- [11] Wang, P., Huang, B., Qin, X., Zhang, X., Dai, Y., Wei, J. and Whangbo, M.H. (2008) Ag@AgCl: A Highly Efficient and Stable Photocatalyst Active under Visible Light. *Angewandte Chemie International Edition*, 47, 7931-7933. <u>https://doi.org/10.1002/anie.200802483</u>
- [12] 姚宝慧, 徐国财, 张宏艳, 韩笑. PVP 催化还原及稳定化纳米银的微波合成[J]. 无机化学学报, 2010(9): 1629-1632.
- [13] Kumbhar, A.S., Kinnan, M.K. and Chumanov, G. (2005) Multipole Plasmon Resonances of Submicron Silver Particles. *Journal of the American Chemical Society*, **127**, 12444-12445. <u>https://doi.org/10.1021/ja053242d</u>
- [14] Wang, P., Huang, B.B., Zhang, X.Y., Qin, X.Y., Jin, H., Dai, Y., Wang, Z.Y., Wei, J.Y., Zhan, J., Wang, S.Y., Wang, J.P. and Whangbo, M.H. (2009) Highly Efficient Visible-Light Plasmonic Photocatalyst Ag@AgBr. *Chemistry: A European Journal*, 15, 1821-1824. <u>https://doi.org/10.1002/chem.200802327</u>
- [15] 邢阳阳, 李秋叶, 杨建军. Ag-基等离子体共振光催化剂的研究进展[J]. 功能材料, 2012, 43(16): 2126-2130.

期刊投稿者将享受如下服务:

- 1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
- 2. 为您匹配最合适的期刊
- 3. 24 小时以内解答您的所有疑问
- 4. 友好的在线投稿界面
- 5. 专业的同行评审
- 6. 知网检索
- 7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击: <u>http://www.hanspub.org/Submission.aspx</u> 期刊邮箱: <u>ms@hanspub.org</u>