

Preparation of Ag/AgCl@WO₃/MIL-101 and Its Visible-Light Photocatalytic Performance

Congchao Su, Yan Liu, Yongxia Miao, Jianping Liu, Xinli Yang

School of Chemistry and Chemical Engineering, Henan University of technology, Zhengzhou Henan
Email: xlyang@haut.edu.cn

Received: May 31st, 2020; accepted: Jun. 15th, 2020; published: Jun. 22nd, 2020

Abstract

Tungsten oxide (WO₃) was supported on MIL-101(Cr), affording a hybrid material WO₃/MIL-101 by a microwave-assisted deposition method. Then, the plasmonic Ag/AgCl@WO₃/MIL-101 catalyst was prepared by the deposition-precipitation-photoreduction method and characterized by FT-IR, XRD, UV-Vis-DRS and XPS techniques. It was found that the structure of MIL-101 was well preserved after the introduction of WO₃ and Ag/AgCl, which showed strong light absorption in the visible region. When the loadings of WO₃ and Ag was 0.3(w)% and 3.4(w)%, Ag/AgCl@WO₃/MIL-101 exhibited a high photocatalytic activity and good stability for the degradation of RhB under visible light irradiation.

Keywords

Metal Organic Framework, Ag/AgCl, WO₃, MIL-101, Visible Light, Photocatalyst

Ag/AgCl@WO₃/MIL-101可见光催化剂的合成及其光催化性能的研究

苏聪超, 刘艳, 苗永霞, 刘建平, 杨新丽

河南工业大学, 化学化工学院, 河南 郑州
Email: xlyang@haut.edu.cn

收稿日期: 2020年5月31日; 录用日期: 2020年6月15日; 发布日期: 2020年6月22日

摘要

采用微波辅助合成方法将WO₃固载到金属有机骨架MIL-101(Cr)上, 借助于沉积沉淀 - 光还原方法将Ag/AgCl和WO₃/MIL-101复合在一起, 制备出Ag/AgCl@WO₃/MIL-101可见光催化剂。利用FT-IR、XRD、

文章引用: 苏聪超, 刘艳, 苗永霞, 刘建平, 杨新丽. Ag/AgCl@WO₃/MIL-101 可见光催化剂的合成及其光催化性能的研究[J]. 物理化学进展, 2020, 9(2): 13-22. DOI: 10.12677/japc.2020.92002

UV-Vis-DRS和XPS测试技术对该催化剂进行了表征。结果表明, Ag/AgCl和WO₃的引入没有改变MIL-101的结构, 催化剂在可见光区有强烈的光吸收。当WO₃的负载量为0.3(w)%时, Ag的负载量为3.4(w)%时, Ag/AgCl@WO₃/MIL-101对70 mL 20 mg/L的罗丹明B溶液的降解率达到100%, 并且该催化剂具有较好的稳定性。

关键词

金属有机骨架, Ag/AgCl, WO₃, MIL-101, 可见光, 光催化剂

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

TiO₂可以降解环境中的有机污染物, 也可以用做清洁涂料和杀菌材料, 被人们大量研究和使用[1][2][3]。但是, 由于它的宽禁带(Eg = 3.0~3.2 eV), 导致它只能响应于波长小于387 nm的紫外光, 限制了它对太阳能的充分利用。近几年的研究表明, 贵金属纳米结构的表面等离子体共振(surface plasmon resonance, SPR)效应使之在可见光区的吸收大大增强[1][4][5], 其中, 银/卤化银(Ag/AgX, X = Cl, Br, I)系列光催化剂引发了研究者们的极大关注[6][7][8][9][10]。

WO₃是一种良好的光催化材料, 具备合适的带隙宽度(2.4~2.8 eV), 对光的吸收能够拓宽到约500 nm的可见光区域内, 具有较高的空穴氧化能力, 无毒性且稳定性好[11]。但是, WO₃导带电位较正, 氧的还原反应无法进行, 使得光生空穴-电子对的复合机率提高, 所以单纯的WO₃很少用做光催化剂来降解有机污染物。然而, WO₃与其他光催化剂复合之后能展现出良好的光催化性能。Wang Peng等人[12]制备了Ag/AgBr/WO₃·H₂O光催化剂, 由于贵金属Ag的SPR效应, 其在可见光范围内有较强的光吸收, 同时探究了它的杀菌(大肠杆菌)性能与降解有机染料(甲基橙)性能。

MOFs具备高比表面积、高孔隙率、可调控可修饰等特点, 使其在传统的沸石和活性炭等材料中脱颖而出, 在分离、气体存储、药物缓释等领域被广泛应用[13]。研究表明, MOFs也可以应用于光催化领域。Garcia等人[14]首次将MOF-5作为光催化剂用于降解苯酚。实验数据表明, 不能进入微孔内部的较大的酚类分子的降解速率明显高于可以进入微孔内部的酚类分子。MIL-53[15]、Zr-Uio-66[16]、MIL-125(Ti)[17][18]、ZIF-8[19]、MIL-101[20]和NTU-9[21]均已被应用于有机污染物的降解。

本文以MIL-101(Cr)为载体, 通过微波辅助合成方法将WO₃固载到MOFs上, 借助于沉积沉淀-光还原方法将Ag/AgCl和WO₃/MIL-101复合在一起, 制备出新型Ag/AgCl@WO₃/MIL-101可见光催化剂, 并研究其对罗丹明B降解的光催化性能。

2. 实验部分

2.1. 试剂和仪器

Cr(NO₃)₃·9H₂O、对苯二甲酸(H₂(BDC))、40% HF、NH₄F、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、Na₂WO₄·2H₂O、Pb(CH₃COO)₂·3H₂O、HNO₃、AgNO₃、RhB(罗丹明B)和50%(w)的H₂O₂溶液均为分析纯, 实验过程中不需要进一步纯化处理。

Prestige-21型红外光谱仪(日本岛津公司); Rigaku D/max-rB型X射线粉末衍射仪(日本理学公司);

SHIMADZU UV-2450 紫外 - 可见漫反射光谱仪(日本岛津公司); ICAP6000SERIES 电感耦合等离子体发射光谱仪(美国热电公司); PHI5000ESCASystem X-射线光电子能谱仪(美国铂金埃尔默公司); UV-2450 紫外 - 可见分光光度计(日本岛津公司)。

2.2. 催化剂制备及活性测试

金属 - 有机骨架 MIL-101(Cr)的制备: 将 1.63 g Cr(NO₃)₃·9H₂O 溶于 20 mL 去离子水, 加入 0.2 g 40% HF, 室温搅拌 0.5 h。将混合液转移到 50 mL 带有聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中, 再加入 0.7 g 对苯二甲酸(H₂BDC)。然后将反应釜置于程序升温干燥箱内, 温度升至 220℃, 恒温 480 min 后, 自然冷却至室温, 过滤、水洗。然后将所得固体材料用无水乙醇 80℃ 下回流三次。最后将材料在氟化铵(30 mmol/L)溶液中 60℃ 回流处理, 过滤后置于恒温干燥箱 150℃ 干燥 6 h, 所得的绿色粉末产品放入干燥器中备用。

H₂WO₄ 的制备: 称取 0.655 g Na₂WO₄·2H₂O、0.755 g Pb(CH₃COO)₂·3H₂O 分别溶于 25 mL 乙二醇, 室温下搅拌 30 min, 两者混合, 剧烈搅拌 10 min 后, 将其转移到 100 mL 带有聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中, 将反应釜置于程序升温干燥箱内, 由室温升至 160℃, 恒温 15 h, 自然冷却至室温, 将沉淀物过滤, 用乙醇和水的混合液(EtOH/H₂O = 1:1 体积比)洗涤三次, 80℃ 烘干, 得到 PbWO₄。将所制备的 PbWO₄ 加入到硝酸溶液(100 mL, 4 M), 室温下搅拌两天, 使 H⁺与 Pb²⁺进行离子交换, 去离子水洗涤三次、干燥, 得到相似结构的 H₂WO₄。

微波辅助合成 WO₃/MIL-101: 在 50 mL 圆底烧瓶中, 加入适量的钨酸(H₂WO₄), 1 mL 50% H₂O₂, 10 mL 去离子水, 40℃ 搅拌, 待钨酸全部溶解后, 加入 0.4 g MIL-101, 继续搅拌 6 h, 将其转移到微波反应管中, 置于微波反应器中, 在 100 W、80℃ 的条件下, 微波反应 15 min, 冷却至室温, 用无水乙醇、去离子水多次洗涤产物, 最后放入干燥箱中干燥。

Ag/AgCl@WO₃/MIL-101 的合成: Ag/AgCl@WO₃/MIL-101 的制备采用沉积 - 沉淀法和光致还原法。取 0.2 g WO₃/MIL-101、2 mL H₂O、52 mL EtOH 和一定量的 AgNO₃ 于光化学常压反应釜里, 记为溶液 A。将特定量的 NaCl、14 mL H₂O 和 32 mL EtOH 加入烧杯中, 搅拌溶解, 记为溶液 B。将溶液 A 在室温下黑暗中磁力搅拌 2.5 h, 然后将溶液 B 逐滴加入到溶液 A 里, 再在黑暗中磁力搅拌 0.5 h, 接着用氙灯(带有 420 nm 的滤光片)照射混合液 10 h。最后把混合液进行离心分离, 去离子水洗涤, 60℃ 真空干燥。作为对比, 采用上述步骤合成 Ag/AgCl 光催化剂。

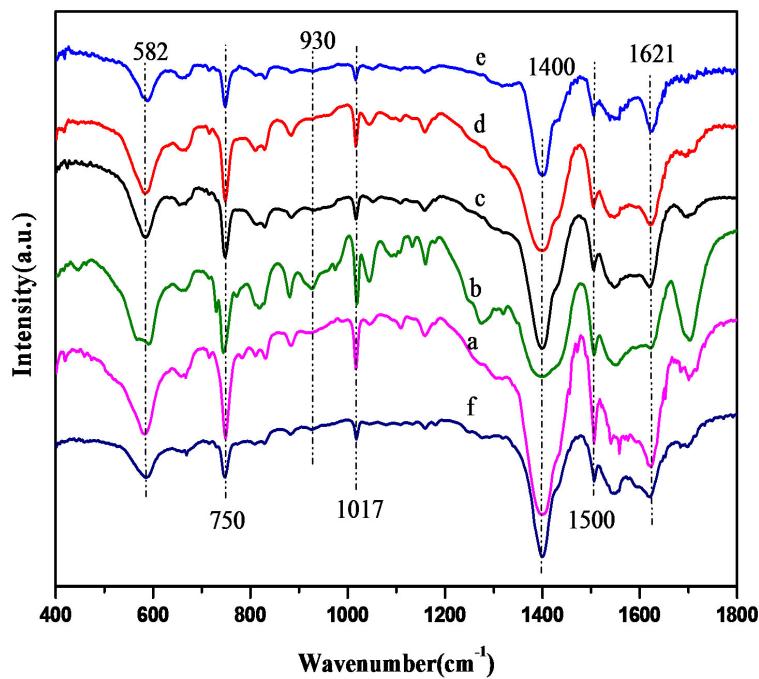
光催化活性测试: 以光降解 RhB(罗丹明 B)为探针反应, 探究合成的催化剂的光催化活性。光催化降解反应以北京中教金源氙灯光源系统(CEL-HXF300, 带有 420 nm 的紫外截止滤光片, $\lambda \geq 420$ nm)为可见光光源。反应时, 称取 40 mg 光催化剂加入 70 mL RhB 溶液中(20 mg/L), 氙灯距离光反应容器底端为 10 cm, 通过循环冷却装置将反应温度控制在 25℃ ± 0.5℃。在光降解之前, 将悬浮液于黑暗环境中磁力搅拌 1 h, 使光催化剂和染料两者之间达到吸附 - 脱附平衡。然后将光催化剂与染料的混合液在可见光下照射, 在特定的时间间隔内, 吸取 3 mL 的悬浮液, 离心分离, 取上层清液, 用紫外 - 可见分光光度计在 553 nm 处测量残留的 RhB 吸光度。每个样品平行测三次取其平均值。根据朗伯 - 比尔定律可知: C = k'A, k' 是一个常量, A 是染料的吸光度, C 是染料的浓度, 所以 C_t/C₀ = A_t/A₀ (A₀ 是氙灯未照射之前染料的吸光度, A_t 是时间 t 时染料的吸光度), 用紫外 - 可见分光光度计测定 RhB 的吸光度就可以知道其浓度。以降解时间 t 为横坐标, C_t/C₀ 为纵坐标绘图来考察光催化剂对 RhB 的降解效果。

在光催化反应之前, 进行了空白实验和暗反应实验, 即无催化剂加入的 RhB 溶液置于可见光下反应相同的时间以及把加入催化剂的 RhB 溶液置于黑暗环境下反应相同的时间, 实验结果表明 RhB 溶液的浓度几乎没有发生改变, 因此可以认为 RhB 溶液的降解是光催化下的降解反应, 而不是由于自降解、热解、吸附或者其他反应引起。

3. 实验结果与讨论

3.1. 催化剂表征

图 1 是 Ag/AgCl@0.3(w)%WO₃/MIL-101 系列催化剂的 FT-IR 图谱。从图谱中可以看出, 对于金属 - 有机骨架 MIL-101, 1621 cm⁻¹ 处的强吸收峰是-COOH 的不对称伸缩振动; 1400 cm⁻¹ 处的吸收峰是-COOH 对称伸缩振动; 1500 cm⁻¹ 处的强吸收峰是苯环的 C=C 的伸缩振动; 苯环的 C-H 面内变形振动出现在 1017 cm⁻¹ 和 750 cm⁻¹; 582 cm⁻¹ 处的吸收峰是 Cr-O 键的特征振动, 证实我们成功制备了 MIL-101 [22]。对于 0.3(w)%WO₃/MIL-101 样品, 谱图中不仅展现了 MIL-101 的特征吸收峰, 而且由于活性组分氧化钨的引入, 在 930 cm⁻¹ 处出现了微弱的 WO₃ 晶体的吸收峰。通过微波辅助合成法把 WO₃ 引入到 MIL-101 中, 并且没有使 MIL-101 的结构发生改变, 证明此金属有机骨架具有较高的热稳定性。此外, 比较 3.4(w)%Ag/AgCl@0.3(w)%WO₃/MIL-101 反应前后的红外图, 可以发现反应前后的红外图谱基本保持不变, 说明此催化剂在光催化降解 RhB 之后结构并没有发生改变。

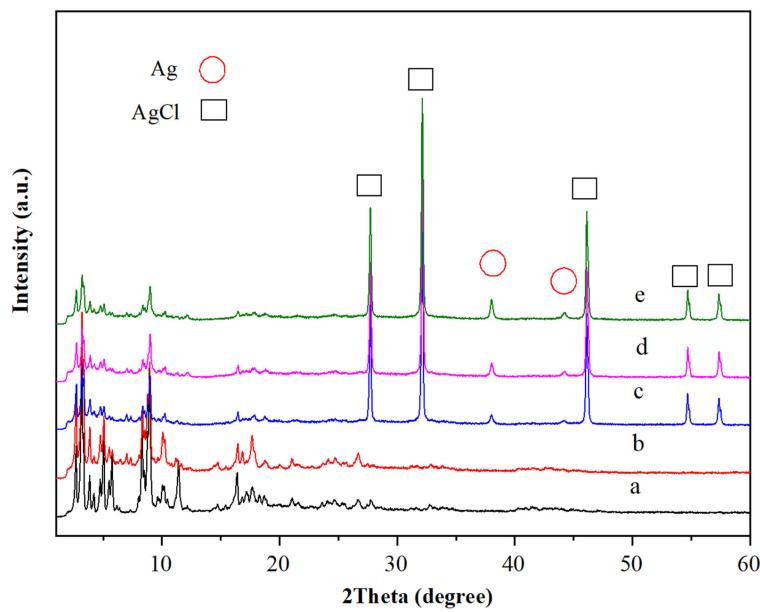


a. MIL-101; b. 0.3(w)%WO₃/MIL-101; c. 2.6(w)%Ag/AgCl@0.3(w)%WO₃/MIL-101; d. 3.4(w)%Ag/AgCl@0.3(w)%WO₃/MIL-101; e. 7.7(w)%Ag/AgCl@0.3(w)%WO₃/MIL-101; f. 3.4(w)%Ag/AgCl@0.3(w)%WO₃/MIL-101 after the fourth reaction cycle.

Figure 1. FT-IR spectra of various samples

图 1. 不同样品的红外光谱图谱

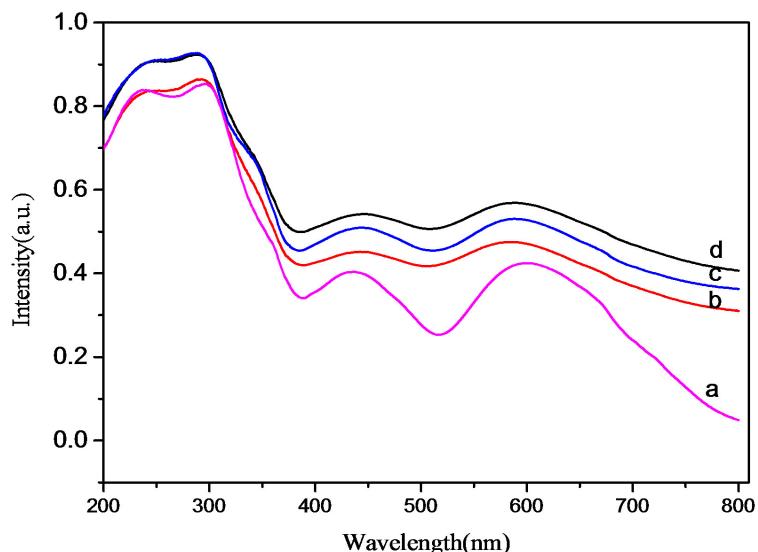
图 2 是载体 MIL-101、WO₃/MIL-101 和 Ag/AgCl@0.3(w)%WO₃/MIL-101 系列催化剂的 XRD 图谱。从图中可以看出, 纯金属有机骨架 MIL-101 的 XRD 谱图在 $2\theta = 3.24^\circ, 5.10^\circ, 9.02^\circ$ 处出现了该骨架的三个主要特征衍射峰, 其它的衍射峰也与文献中报道的一致[23], 说明我们成功合成了金属有机骨架 MIL-101。同样, 从图 2 可以看出在固载活性组分 WO₃ 和 Ag/AgCl 之后, 并没有改变骨架的结构。对于不同光照时间的样品, $2\theta = 28.0^\circ, 32.2^\circ, 46.4^\circ$ 处的特征衍射峰, 分别对应于 AgCl 的(111)、(200)和(220)衍射面[20]。此外, $2\theta = 38.1^\circ$ 和 44.5° 处出现的特征衍射峰依次是 Ag(111) 和 (200) 衍射面。这是因为在催化剂的制备过程中在氙灯(带 420 nm 紫外截止滤光片)的照射下, 部分的 AgCl 被还原成了单质 Ag。



a. MIL-101; b. 0.3(w)%WO₃/MIL-101; c. 2.6(w)% Ag/AgCl@0.3(w)%WO₃/MIL-101; d. 3.4(w)% Ag/AgCl@0.3(w)%WO₃/MIL-101; e. 7.7(w) % Ag/AgCl@0.3(w)%WO₃/MIL-101.

Figure 2. XRD patterns of various samples

图 2. 不同样品的 XRD 图谱



a. MIL-101; b. 3.4(w)% Ag/AgCl@0.3(w)%WO₃/MIL-101; c. 7.7(w) % Ag/AgCl@0.3(w)%WO₃/MIL-101; d. 2.6(w)% Ag/AgCl@0.3(w)%WO₃/MIL-101.

Figure 3. UV-Vis-DRS patterns of various samples

图 3. 不同样品的 UV-Vis-DRS 图谱

图3是载体MIL-101和Ag/AgCl@0.3(w)%WO₃/MIL-101系列催化剂的紫外可见漫反射图谱(UV-Vis-DRS)。由图3可知, MIL-101与WO₃和Ag/AgCl复合后, Ag/AgCl@0.3(w)%WO₃/MIL-101系列样品在可见光区的吸收明显增加, 原因可能是单质Ag的SPR效应[24] [25] [26]以及Ag/AgCl与WO₃/MIL-101之间的协同效应。此外, 2.6(w)%Ag/AgCl@0.3(w)%WO₃/MIL-101样品具有最优的可见光吸收性能, 但是, 在光降解RhB时, 实验结果表明3.4(w)%Ag/AgCl@0.3(w)%WO₃/MIL-101光催化降解性能最优, 这告诉我们光

催化剂的光催化性能不仅与光催化剂对光的吸收有关，而且还与光生电子-空穴对的分离，以及光降解过程中活性位的数目等因素有关[27]。

图4是3.4(w)%Ag/AgCl@0.3(w)%WO₃/MIL-101样品的XPS图谱，其结合能采用污染碳的结合能进行校正(C1s = 284.6 eV)。从样品的XPS全图谱中可以得知，样品主要由元素Ag、Cl、W、Cr、C和O组成。图4b显示Ag 3d的结合能峰是不对称峰，表明材料中存在着两种不同价态的Ag元素，为了区分银在催化剂表面的价态，我们对催化剂的Ag 3d进行分峰拟合，在Ag 3d谱图中，373.2 eV和367.2 eV处较强的特征峰依次归属于AgCl中Ag 3d_{3/2}和Ag 3d_{5/2}，而结合能在374.2 eV和368.4 eV处较弱的峰依次归属于金属Ag中Ag 3d_{3/2}和Ag 3d_{5/2}[28][29][30]。Ag 3d的XPS图也证实了金属Ag的生成，这和XRD表征结果一致。

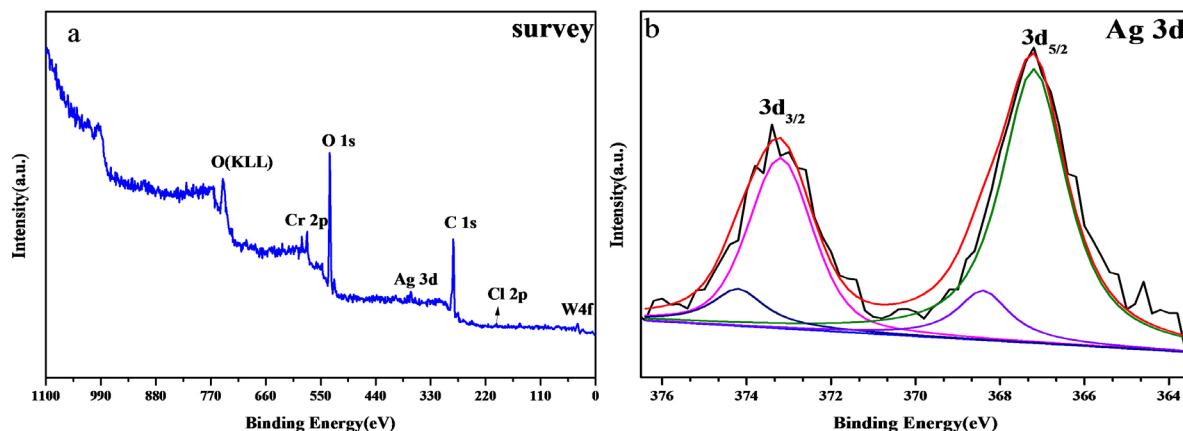
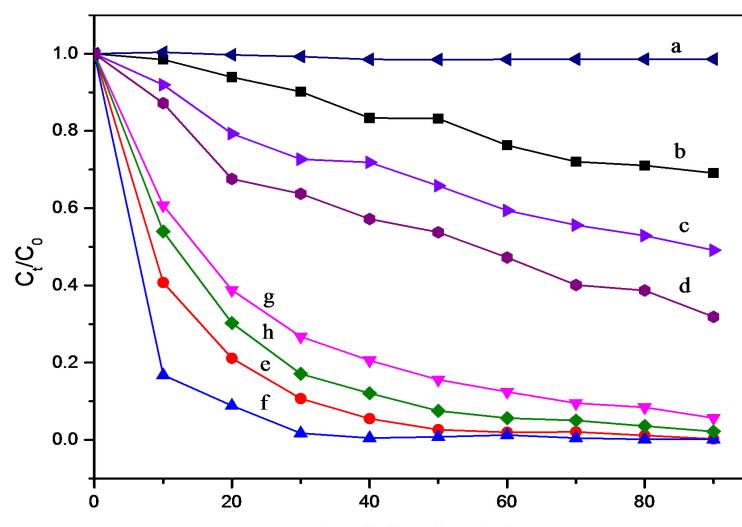


Figure 4. XPS patterns of 3.4(w)%Ag/AgCl@0.3(w)%WO₃/MIL-101

图4. 3.4(w)%Ag/AgCl@0.3(w)%WO₃/MIL-101 样品的 XPS 图

3.2. 催化剂的催化性能



a. blank; b. MIL-101; c. Ag/AgCl; d. 0.3(w)%WO₃/MIL-101; e. Ag/AgCl@0.17(w)%WO₃/MIL-101; f. Ag/AgCl@0.30(w)%WO₃/MIL-101; g. Ag/AgCl@0.34(w)%WO₃/MIL-101; h. Ag/AgCl@0.39(w)%WO₃/MIL-101.

Figure 5. Photocatalytic degradation of RhB solution over various Ag/AgCl @ WO₃/MIL-101 catalysts with different WO₃ contents

图5. 不同氧化钨含量的 Ag/AgCl@WO₃/MIL-101 催化剂的光催化活性

在光催化降解 RhB 时，活性组分氧化钨(WO_3)的含量对催化剂的降解效果有着显著的影响。为了探究 WO_3 含量对光降解 RhB 的影响，我们在相同条件下，合成了一系列 Ag/AgCl 含量相同，但 WO_3 含量不同的 $\text{Ag}/\text{AgCl}@\text{WO}_3/\text{MIL}-101$ 催化剂，其对 RhB 的光催化降解性能如图 5 所示。由图 5 可知，金属有机骨架 MIL-101 对 RhB 几乎没有降解能力，金属有机骨架 MIL-101 与 WO_3 复合之后对 RhB 的降解效果明显增加，这是由于 WO_3 具有合适的带隙宽度(2.4~2.8 eV)，对光的吸收能够拓宽到约 500 nm 的可见光区域内，因此 $\text{WO}_3/\text{MIL}-101$ 催化剂对 RhB 的降解能力明显优于载体 MIL-101。Ag/AgCl 对 RhB 也具有一定的催化降解性能，把 Ag/AgCl 复合到 $\text{WO}_3/\text{MIL}-101$ 后， $\text{Ag}/\text{AgCl}@\text{WO}_3/\text{MIL}-101$ 催化剂的光催化性能显著增加，这是由于 Ag 纳米颗粒有很强的 SPR 效应及 Ag/AgCl 与 WO_3 的协同效应所致。从图 5 中可以看出 WO_3 含量不同， $\text{Ag}/\text{AgCl}@\text{WO}_3/\text{MIL}-101$ 催化剂对 RhB 的降解性能不同， WO_3 负载量达到 0.3% 时光催化降解性能最好。当 WO_3 负载量较低时，活性组分不足，不能达到良好的催化性能，随着 WO_3 负载量提高，活性组分增加，光催化性能也增加，但是 WO_3 负载量过多时，由于其导带电位较正，氧的还原反应无法进行，使得光生空穴 - 电子对的复合机率提高，因此，其光催化性能也被削弱。

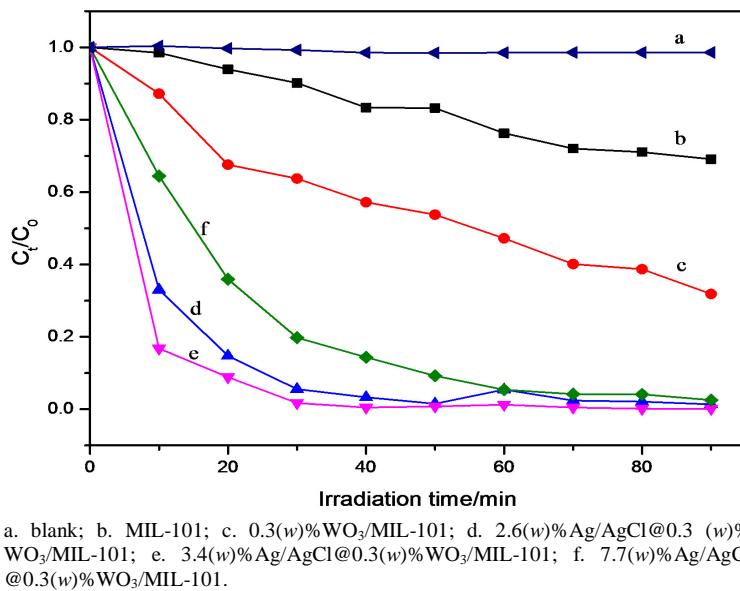


Figure 6. Photocatalytic degradation of RhB solution over various $\text{Ag}/\text{AgCl}@\text{0.3(w)}\%\text{WO}_3/\text{MIL}-101$ catalysts with different Ag contents

图 6. 不同银含量的催化剂 $\text{Ag}/\text{AgCl}@\text{0.3(w)}\%\text{WO}_3/\text{MIL}-101$ 的光催化性能

Ag/AgCl 是一种高效的表面等离子体光催化剂，当它与 $\text{WO}_3/\text{MIL}-101$ 复合后，由于 Ag 纳米颗粒有很强的 SPR 效应，它的存在可以提高催化剂的光催化性能。为了探究 Ag 含量对复合催化剂的光催化性能的影响，在相同的实验条件下，我们制备了银含量为 2.6(w)%、3.4(w)% 和 7.7(w)% 的 $\text{Ag}/\text{AgCl}@\text{0.3(w)}\%\text{WO}_3/\text{MIL}-101$ 样品，它们对 RhB 的降解性能如图 6。由图 6 可知， $\text{Ag}/\text{AgCl}@\text{0.3(w)}\%\text{WO}_3/\text{MIL}-101$ 的催化性能明显优于 0.3(w)% $\text{WO}_3/\text{MIL}-101$ 。不同 Ag 含量的 $\text{Ag}/\text{AgCl}@\text{0.3(w)}\%\text{WO}_3/\text{MIL}-101$ 样品，其光催化性能明显不同，随着 Ag 含量增加，光催化性能也在增加。当 Ag 含量为 3.4(w)% 时，其光催化性能达到最优，但是当 Ag 含量为 7.7(w)% 时，光催化性能下降，这是因为当 Ag 含量过多时，0.3(w)% $\text{WO}_3/\text{MIL}-101$ 表面的 AgCl 可能会发生团聚，致使 AgCl 的尺寸和分散度受到影响，进而材料的催化性能也受到影响。同时，较大 AgCl 的颗粒尺寸会削弱 Ag/AgCl 与 0.3(w)% $\text{WO}_3/\text{MIL}-101$ 之间的结合力，从而破坏异质结结构，导致光生电子 - 空穴对的分离效率下降，光催化性能也随之下降[31]。因此，只有 AgCl 的尺寸合适并且分散度较高时， $\text{Ag}/\text{AgCl}@\text{0.3(w)}\%\text{WO}_3/\text{MIL}-101$ 催化剂才会表现出优良的光催化性能。

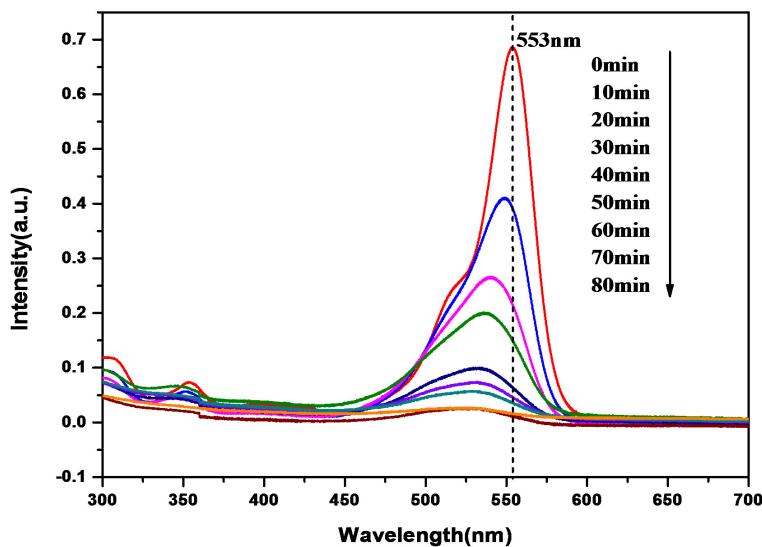


Figure 7. Representative UV-vis spectra changes during degradation of RhB solution over 3.4(w)% Ag/AgCl@0.3(w)% WO₃/MIL-101

图 7. RhB 在光催化降解过程中紫外 - 可见光谱变化图

图 7 是以 3.4(w)% Ag/AgCl@0.3(w)% WO₃/MIL-101 为光催化剂, RhB 溶液(70 mL, 20 mg/L)光催化降解过程的紫外 - 可见光谱图的变化情况。RhB 是一类由氧杂蒽为母体的咕吨染料, 一般认为 RhB 的光催化降解分为两个过程: N-乙基去除和共轭结构破坏[32] [33]。在 N-乙基去除过程中, 会有一些 N-乙基中间体从母体 RhB 上依次去除, 使 RhB 的最大吸收峰发生蓝移(图 7); 而在共轭结构破坏过程中, 母体 RhB 结构的咕吨环裂解继而生成 N,N-二乙基-N'-乙基罗丹明(DER)、N-乙基-N'-乙基罗丹明(EER)、N,N-二乙基罗丹明(DR)和一些有机酸, 导致 RhB 的吸收峰快速下降, 但没有出现新的吸收峰。因此在光降解过程中, h⁺和•OH 是通过去除 RhB 的 N-乙基和破坏共轭结构来降解它。

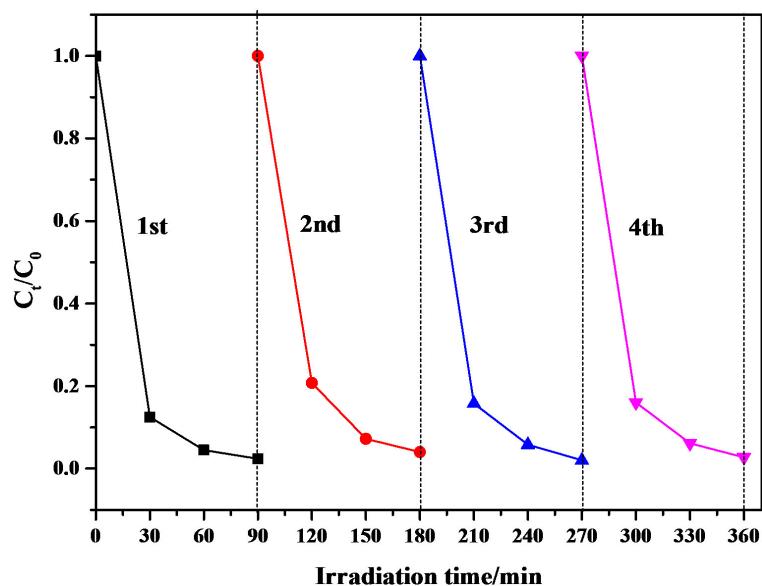


Figure 8. Photocatalytic stability tests over 3.4(w)% Ag/AgCl@0.3(w)% WO₃/MIL-101

图 8. 3.4(w)% Ag/AgCl@0.3(w)% WO₃/MIL-101 催化剂的光催化稳定性测试

为了测试 3.4(w)%Ag/AgCl@0.3(w)%WO₃/MIL-101 催化剂的稳定性，我们做了四次重复实验，每次降解实验完成后，离心分离出催化剂，用去离子水洗涤三次后，直接用于下次降解反应。重复实验结果如图 8 所示。催化剂在四次使用中，都取得了良好的催化降解效果。在四次重复使用之后 RhB 的降解率下降到 95%。我们对重复使用四次之后的催化剂进行了 FT-IR 分析，结果表明重复使用前后的 3.4(w)%Ag/AgCl@0.3(w)%WO₃/MIL-101 催化剂的 FT-IR 图谱基本一致，可以认为此样品在重复使用前后结构并没有发生变化。因此，催化剂催化性能的降低，可能是由于在催化剂的回收过程中，无法避免的会造成催化剂的损失。由此我们可以认为 3.4(w)%Ag/AgCl@0.3(w)%WO₃/MIL-101 是一种高效且稳定的可见光光催化剂。

4. 结论

采用微波辅助合成法将 WO₃ 固载到金属 - 有机骨架 MIL-101(Cr) 上，借助于沉积沉淀与光还原方法将 Ag/AgCl 和 WO₃/MIL-101 复合在一起，制备出 Ag/AgCl@WO₃/MIL-101 可见光催化剂，该催化剂在可见光区的吸收大大增加，对 RhB 的降解表现出优良的光催性能。

参考文献

- [1] Song, Y.-Y., Schmidt-Stein, F., Bauer, S., et al. (2009) Amphiphilic TiO₂ Nanotube Arrays: An Actively Controllable Drug Delivery System. *Journal of American Chemical Society*, **131**, 4230-4232. <https://doi.org/10.1021/ja810130h>
- [2] Chen, X., Shen, S., Guo, L., et al. (2010) Semiconductor-Based Photocatalytic Hydrogen Generation. *Chemical Reviews*, **110**, 6503-6570. <https://doi.org/10.1021/cr1001645>
- [3] Roy, P., Dey, T., Lee, K., et al. (2010) Size-Selective Separation of Macromolecules by Nanochannel Titania Membrane with Self-Cleaning (Declogging) Ability. *Journal of American Chemical Society*, **132**, 7893-7895. <https://doi.org/10.1021/ja102712j>
- [4] Murray, W.A. and Barnes, W.L. (2007) Plasmonic Materials. *Advanced Materials*, **19**, 3771-3782. <https://doi.org/10.1002/adma.200700678>
- [5] An, C., Peng, S. and Sun, Y. (2010) Facile Synthesis of Sunlight-Driven AgCl:Ag Plasmonic Nanophotocatalyst. *Advanced Materials*, **22**, 2570-2574. <https://doi.org/10.1002/adma.200904116>
- [6] Liu, J., Li, R., Hu, Y., et al. (2017) Harnessing Ag Nanofilm as an Electron Transfer Mediator for Enhanced Visible Light Photocatalytic Performance of Ag@AgCl/Ag Nanofilm/ZIF-8 Photocatalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, **202**, 65-71. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.09.015>
- [7] Zuo, G.H., Wang, A.Q., Yang, Y., et al. (2020) Fabrication and Characterization of Ag/AgCl@ZIF-8 Hybrid Nanostructure and Used It as Photocatalyst for Degradation of Rhodamine B under Visible Light. *Journal of Porous Materials*, **27**, 339-345. <https://doi.org/10.1007/s10934-019-00815-w>
- [8] Li, W., Wang, X., Li, M., et al. (2020) Construction of Z-Scheme and p-n Heterostructure: Three-Dimensional Porous g-C₃N₄/Graphene Oxide-Ag/AgBr Composite for High-Efficient Hydrogen Evolution. *Applied Catalysis B: Environmental*, **268**, Article ID: 118384. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118384>
- [9] Xu, B.R., Li, Y.D., Gao, Y.Q., et al. (2019) Ag-AgI/Bi₃O₄Cl for Efficient Visible Light Photocatalytic Degradation of Methyl Orange: The Surface Plasmon Resonance Effect of Ag and Mechanism Insight. *Applied Catalysis B: Environmental*, **246**, 140-148. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.01.060>
- [10] Wang, Y.F., Zhang, M., Li, J., et al. (2019) Construction of Ag@AgCl Decorated TiO₂ Nanorod Array Film with Optimized Photoelectrochemical and Photocatalytic Performance. *Applied Surface Science*, **476**, 84-93. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.01.086>
- [11] Abe, R., Takami, H., Murakami, N., et al. (2008) Pristine Simple Oxides as Visible Light Driven Photocatalysts: Highly Efficient Decomposition of Organic Compounds over Platinum-Loaded Tungsten Oxide. *Journal of American Chemical Society*, **130**, 7780-7781. <https://doi.org/10.1021/ja800835q>
- [12] Wang, P., Huang, B., Qin, X., et al. (2009) Ag/AgBr/WO₃-H₂O Visible-Light Photocatalyst for Bacteria Destruction. *Inorganic Chemistry*, **48**, 10697-10702. <https://doi.org/10.1021/ic9014652>
- [13] Long, J.R. and Yaghi, O.M. (2009) The Pervasive Chemistry of Metal-Organic Frameworks. *Chemical Society Reviews*, **38**, 1213-1214. <https://doi.org/10.1039/b903811f>
- [14] Llabrés, I., Xamena, F.X., Corma, A. and Garcia, H. (2007) Applications for Metal-Organic Frameworks (MOFs) as

- Quantum Dot Semiconductors. *The Journal of Physical Chemistry C*, **111**, 80-85. <https://doi.org/10.1021/jp063600e>
- [15] Du, J.J., Yuan, Y.P., Sun, J.X., et al. (2011) New Photocatalysts Based on MIL-53 Metal-Organic Frameworks for the Decolorization of Methylene Blue Dye. *Journal Hazardous Materials*, **190**, 945-951. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.04.029>
- [16] Wang, A., Zhou, Y., Wang, Z., et al. (2016) Titanium Incorporated with UiO-66(Zr)-Type Metal-Organic Framework (MOF) for Photocatalytic Application. *RSC Advances*, **6**, 3671-3679. <https://doi.org/10.1039/C5RA24135A>
- [17] Abedi, S. and Morsali, A. (2015) Improved Photocatalytic Activity in a Surfactant-Assisted Synthesized Ti-Containing MOF Photocatalyst under Blue LED Irradiation. *New Journal Chemistry*, **39**, 931-937. <https://doi.org/10.1039/C4NJ01536C>
- [18] Yang, Z., Xu, X., Liang, X., et al. (2017) Construction of Heterostructured MIL-125/Ag/g-C₃N₄ Nanocomposite as an Efficient Bifunctional Visible Light Photocatalyst for the Organic Oxidation and Reduction Reactions. *Applied Catalysis B: Environmental*, **205**, 42-54. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.12.012>
- [19] Gao, S.T., Liu, W.H., Shang, N.Z., et al. (2014) Integration of a Plasmonic Semiconductor with a Metal-Organic Framework: A Case of Ag/AgCl@ZIF-8 with Enhanced Visible Light Photocatalytic Activity. *RSC Advances*, **4**, 61736-61742. <https://doi.org/10.1039/C4RA11364K>
- [20] Gao, S., Feng, T., Feng, C., et al. (2016) Novel Visible-Light-Responsive Ag/AgCl@MIL-101 Hybrid Materials with Synergistic Photocatalytic Activity. *Journal of Colloid and Interface Science*, **466**, 284-290. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.12.045>
- [21] Gao, J., Miao, J., Li, P.Z., et al. (2014) A p-Type Ti(IV)-Based Metal-Organic Framework with Visible-Light Photo-Response. *Chemical Communications*, **50**, 3786-3788. <https://doi.org/10.1039/C3CC49440C>
- [22] Fazaeli, R., Aliyan, H., Moghadam, M., et al. (2013) Nano-Rod Catalysts: Building MOF Bottles (MIL-101 Family as Heterogeneous Single-Site Catalysts) around Vanadium Oxide Ships. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **374-375**, 46-52. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2013.03.020>
- [23] Férey, G., Mellot-Draznieks, C., Serre, C., et al. (2005) A Chromium Terephthalate-Based Solid with Unusually Large Pore Volumes and Surface Area. *Science*, **309**, 2040-2042. <https://doi.org/10.1126/science.1116275>
- [24] Xiang, Q., Yu, J., Cheng, B., et al. (2010) Microwave-Hydrothermal Preparation and Visible-Light Photoactivity of Plasmonic Photocatalyst Ag-TiO₂ Nanocomposite Hollow Spheres. *Chemistry—An Asian Journal*, **5**, 1466-1474. <https://doi.org/10.1002/asia.200900695>
- [25] Wu, T., Liu, S., Luo, Y., et al. (2011) Surface Plasmon Resonance-Induced Visible Light Photocatalytic Reduction of Graphene Oxide: Using Ag Nanoparticles as a Plasmonic Photocatalyst. *Nanoscale*, **3**, 2142-2144. <https://doi.org/10.1039/c1nr10128e>
- [26] Kazuma, E., Yamaguchi, T., Sakai, N., et al. (2011) Growth Behaviour and Plasmon Resonance Properties of Photocatalytically Deposited Cu Nanoparticles. *Nanoscale*, **3**, 3641-3645. <https://doi.org/10.1039/c1nr10456j>
- [27] Li, H., Sun, Y., Cai, B., et al. (2015) Hierarchically Z-Scheme Photocatalyst of Ag@AgCl Decorated on BiVO₄ (040) with Enhancing Photoelectrochemical and Photocatalytic Performance. *Applied Catalysis B: Environmental*, **170-171**, 206-214. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.01.043>
- [28] Wu, J., Zhang, X., Liu, C., et al. (2017) One-Step Preparation of Nanostructured AgCl/Ag Photocatalyst Dispersed on Exfoliated Montmorillonite by Clay-Mediated *in Situ* Reduction. *Applied Physics A*, **123**, 447. <https://doi.org/10.1007/s00339-017-1049-4>
- [29] Zhou, Z., Long, M., Cai, W., et al. (2012) Synthesis and Photocatalytic Performance of the Efficient Visible Light Photocatalyst Ag-AgCl/BiVO₄. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **353-354**, 22-28. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2011.10.025>
- [30] Ma, B., Guo, J., Dai, W.L., et al. (2012) Ag-AgCl/WO₃ Hollow Sphere with Flower-Like Structure and Superior Visible Photocatalytic Activity. *Applied Catalysis B: Environmental*, **123-124**, 193-199. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.04.029>
- [31] Xu, H., Yan, J., Xu, Y., et al. (2013) Novel Visible-Light-Driven AgX/Graphite-Like C₃N₄ (X = Br, I) Hybrid Materials with Synergistic Photocatalytic Activity. *Applied Catalysis B: Environmental*, **129**, 182-193. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.08.015>
- [32] Liu, C., Yang, D., Yang, J., et al. (2013) Biomimetic Synthesis of TiO₂-SiO₂-Ag Nanocomposites with Enhanced Visible-Light Photocatalytic Activity. *Applied Materials & Interfaces*, **5**, 3824-3832. <https://doi.org/10.1021/am4004733>
- [33] Chen, C., Zhao, W., Li, J., et al. (2002) Formation and Identification of Intermediates in the Visible-Light-Assisted Photodegradation of Sulforhodamine-B Dye in Aqueous TiO₂ Dispersion. *Environmental Science & Technology*, **36**, 3604-3611. <https://doi.org/10.1021/es0205434>