[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201228154

www.whxb.pku.edu.cn

Ag@AgCl修饰TiO_{2-x}C_x光催化剂的制备及其可见光降解污染物性能

聂龙辉* 胡 瑶 张旺喜

(湖北工业大学化学与环境工程学院, 武汉 430068)

摘要: 以钛酸丁酯和葡萄糖为原料用水热法制备了碳掺杂二氧化钛, 再进一步对其进行Ag@AgCl表面修饰. 用X射线衍射(XRD), X射线光电子能谱(XPS), 透射电镜(TEM), BET比表面仪和紫外-可见(UV-Vis)漫反射光谱等手段对样品进行测试表征; 在可见光辐射下($\lambda > 420$ nm), 以甲基橙和苯酚溶液的光催化降解实验来评价样品的活性. 结果表明: 经Ag@AgCl修饰后, 样品的粒径增大, 比表面积减小, 对可见光的响应增强; 可见光光催化效率有大幅度提高, 对甲基橙和苯酚的降解效率分别是修饰前的5.5和3.4倍, 且光催化剂经三次循环使用后活性基本保持不变.

关键词: 可见光活性; 银-氯化银; 碳掺杂二氧化钛; 等离子体共振; 甲基橙; 苯酚

中图分类号: O643

Preparation of a Ag@AgCl-Modified TiO_{2-x}C_x Photocatalyst and Its Performance for Degradation of Pollutants under Visible Light

NIE Long-Hui* HU Yao ZHANG Wang-Xi

(School of Chemical and Environmental Engineering, Hubei University of Technology, Wuhan 430068, P. R. China)

Abstract: C-doped TiO₂ was prepared from butyl titanate and glucose by a hydrothermal method. The prepared C-doped TiO₂ was further modified with Ag@AgCl. The obtained samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), transmission electron microscopy (TEM), BET surface area analysis, and UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy. The photocatalytic activity of the samples was evaluated by the degradation of methyl orange and phenol under the visible light irradiation ($\lambda > 420$ nm). After modification with Ag@AgCl, the C-doped TiO₂ samples had a larger particle size and smaller surface area with enhanced response to visible light and greatly improved visible-light photocatalytic activity. The degradation rates of methyl orange and phenol over Ag@AgCl/TiO_{2-x}C_x were 5.5 and 3.4 times as large as those over TiO_{2-x}C_x, respectively. The photocatalytic activity of Ag@AgCl/TiO_{2-x}C_x under visible light remained almost unchanged after three cycles.

Key Words: Visible-light activity; Ag-AgCl; C-doped TiO₂; Plasmon resonance; Methyl orange; Phenol

1 引言

纳米TiO₂被广泛应用于环境污染治理、太阳能利用、自洁、杀菌等领域.¹ 但TiO₂带隙较宽(3.2 eV), 只对波长小于或等于387.5 nm的紫外光有吸收, 这

对它利用太阳能(紫外光仅占3%–5%, 可见光约占43%)来光催化降解污染物的实际应用构成了一个巨大障碍. 为拓展其对可见光的响应, 对TiO₂进行C、N、S等非金属掺杂是一种非常有效而广泛研究

Received: August 15, 2011; Revised: November 8, 2011; Published on Web: November 14, 2011.

*Corresponding author. Email: nielonghui@mail.hbut.edu.cn; Tel: +86-27-88032316.

The project was supported by the Doctoral Foundation of Hubei University of Technology, China (BSQD0826).

湖北工业大学博士启动基金(BSQD0826)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

的手段。²⁻⁶ Khan 等⁷最先实现了 C 的掺杂, TiO_2 经 C 掺杂改性后表现出宽范围的可见光吸收平台, 其光电转换效率可达 8.35%。此后, 对 TiO_2 进行碳掺杂研究有大量的报道。⁸⁻¹²

贵金属纳米粒子因表面等离子体共振效应而具有对可见光吸收的特性, 利用此特性可把贵金属纳米粒子制备成等离子体光催化剂。其中以 Ag 及 Ag/AgX (X=Cl, Br, I) 纳米材料作为等离子体光催化剂的研究较多。¹³⁻²¹ 如 Wang 等¹³以 AgMoO_4 和 HCl 为原料, 采用离子交换和光还原法合成了 Ag@AgCl 等离子体光催化剂, 此催化剂表现出非常强的可见光吸收及可见光催化活性, 并且稳定性很好。Wang 等¹³认为: 一方面, 纳米 Ag 粒子因表面等离子体共振效应而产生了强烈的可见光吸收; 另一方面, 在 Ag@AgCl 光催化剂中, AgCl 表面主要以 Cl^- 离子为主, 带负电, 因而在静电力的作用下纳米银粒子会形成极化电场。在此电场的作用下, 光生电子与空穴对能得到有效的分离, 同时阻止了光生电子与 Ag^+ 的复合, 提高了催化剂的稳定性。光生空穴会与界面上的 Cl^- 反应生成具有强氧化性的 $\text{Cl}^\bullet$ 自由基, 从而具有强氧化能力。为进一步促进光生电子-空穴对的分离, 研究者们将等离子体光催化剂负载在 TiO_2 上, 将 TiO_2 的光响应扩展到了可见光区。如 Yu 等¹⁴将 Ag@AgCl 等离子体共振催化剂负载在 TiO_2 纳米管上, Hu 等¹⁵把 Ag/AgBr 负载在 TiO_2 上, 研究了其光催化及抗菌性能。在他们提出的光催化机理中, 纳米银粒子吸收光后产生的光生电子会注入到 TiO_2 的导带上, 从而进一步促进光生载流子的分离。有关 TiO_2 与银/卤化银结合的等离子体催化剂研究较多,^{14-16,19-21} 但把 Ag@AgCl 等离子体光催化剂负载到具有可见光吸收的碳掺杂 TiO_2 上还未见报道。将 Ag@AgCl 负载在碳掺杂 TiO_2 上, 将有利于发挥碳掺杂 TiO_2 的可见光吸收, Ag@AgCl 表面等离子体的可见光吸收以及光生电子-空穴对能有效分离的优势, 从而进一步提高该类催化剂的活性, 促进光催化技术在污染物消除等方面的实际应用。

本文先以水热法合成了碳掺杂 TiO_2 , 然后再采用 AgNO_3 和 HCl 的沉淀反应及光还原法制备了 Ag@AgCl 修饰 $\text{TiO}_{2-x}\text{C}_x$ 等离子体光催化剂。对样品进行 XRD、XPS、TEM、BET、UV-Vis 漫反射光谱等表征, 通过可见光降解甲基橙及苯酚来评价样品的光催化活性及稳定性。

2 实验部分

2.1 催化剂的制备

实验中所涉及的试剂均为分析纯。

2.1.1 $\text{TiO}_{2-x}\text{C}_x$ 的制备

采用类似文献¹²的方法制备 $\text{TiO}_{2-x}\text{C}_x$ 。取 10 mL 钛酸丁酯, 加入 3 mL 无水乙醇, 在磁力搅拌下加入到 100 mL 去离子水中。然后过滤得到的白色粉状沉淀物 60 °C 下干燥 12 h, 得到无定形的二氧化钛样品。按摩尔比 1:0.019:200 分别取无定形二氧化钛、葡萄糖和去离子水, 混合后溶液全部转移至四氟反应釜中, 在 160 °C 下水热反应 14 h, 将抽滤得到的固体 80 °C 烘干, 即制得碳掺杂二氧化钛。

2.1.2 Ag@AgCl 修饰 $\text{TiO}_{2-x}\text{C}_x$ 的制备

取 1 g 碳掺杂二氧化钛样品分散在去离子水中, 搅拌 10 min, 再加入 10 mL 0.1 mol·L⁻¹ 的 AgNO_3 溶液, 继续搅拌 20 min, 再按 Ag^+ 和 Cl^- 摩尔比为 1:1 的量加入 0.1 mol·L⁻¹ 的 HCl, 继续搅拌 20 min, 过滤, 用去离子水洗涤多次, 所得样品 60 °C 下干燥 10 h, 再用 150 W 金卤灯光照 1 h, 灯距为 12 cm, 即得 Ag@AgCl 修饰 $\text{TiO}_{2-x}\text{C}_x$ 样品。

2.2 催化剂的测试表征

通过 D8 X 射线衍射仪(XRD, 德国 Bruker)分析样品晶相。利用光电子能谱仪(XPS, VG Multilab 2000)分析样品中元素的组成及价态, 所有元素的结合能都以碳 C 1s (284.6 eV) 为基准进行校正。通过透射电镜(TEM, 荷兰, PHILIPS, Technai 20)观察分析样品的形貌和大小。采用 BET 比表面仪(BET, 美国, Quantachrome, Quadrasorb SI-3MP)测定样品的比表面积。采用紫外-可见分光光度计(UV-Vis, 日本, Hitachi, U-3900)对光催化剂紫外漫反射光谱进行分析, 测定波长范围为 300–800 nm, 以 BaSO_4 为参照。

2.3 催化剂光催化活性的评价

通过光催化降解甲基橙和苯酚溶液来评价所制样品的光催化性能。

光催化降解甲基橙溶液过程: 将 70 mg 光催化剂分散到 70 mL 浓度为 10 mg·L⁻¹ 的甲基橙水溶液中。在黑暗处搅拌 0.5 h 以确保达到吸附平衡, 在自制光催化反应器中恒温磁力搅拌下, 开启光源(150 W 金卤灯, 上海亚明, 光源距液面 12 cm), 经滤光片把波长小于 420 nm 的光过滤掉, 每隔 0.5 h 取样离心分离, 取其清液, 用分光光度法测定甲基橙的浓度。

光催化降解苯酚溶液过程: 取 70 mg 光催化剂分散到 70 mL 浓度为 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的苯酚溶液中, 在黑暗处搅拌 0.5 h 以确保达到吸附平衡, 再加入 0.5 mL 的 H_2O_2 (30%), 在自制光催化反应器中恒温磁力搅拌下, 开启光源(150 W 金卤灯, 上海亚明, 光源距液面 12 cm), 经滤光片把波长小于 420 nm 的光过滤掉, 降解时间为 6 h. 为减小中间产物对测定苯酚浓度的干扰, 实验中采用双波长法来测定苯酚的含量,²² 即分别测定降解前后的苯酚溶液在 270、292 nm 两个波长下的吸光度, 通过计算吸光度的差值得到. 苯酚的降解率通过以下公式得到:

$$\eta = [(A_{270,0} - A_{292,0}) - (A_{270,t} - A_{292,t})] / (A_{270,0} - A_{292,0}) \times 100\%$$

式中: η 为降解率, $A_{270,0}$, $A_{292,0}$ 为降解前吸光度, $A_{270,t}$, $A_{292,t}$ 为降解后 t 时刻的吸光度.

3 结果与讨论

3.1 XRD 及 XPS 分析

图 1 为 $\text{Ag}@\text{AgCl}$ 修饰 $\text{TiO}_{2-x}\text{C}_x$ 的 XRD 谱图. 从图中可以看出, $\text{Ag}@\text{AgCl}$ 修饰 $\text{TiO}_{2-x}\text{C}_x$ 中二氧化钛是以锐钛矿相(JCPDS 21-1272)形式存在. 此外, 出现了 AgCl 的特征峰(JCPDS 31-1238), 说明有氯化银晶体生成. 但未见 Ag 的衍射峰, 可能有两方面的原因: 一是 AgCl 分解产生 Ag 的量很少, 未能检测出; 二是即使出现 Ag 的弱特征衍射峰, 但银的最强特征衍射峰(JCPDS 65-2871)为 (111) 面 ($2\theta=38.2^\circ$), 也会因与 TiO_2 的特征峰 (004) ($2\theta=37.8^\circ$) 重叠而被掩盖.

合成样品的元素组成及价态通过 XPS 进行表征. XPS 结果显示, 样品中含有 Ti, O, C, Ag 和 Cl 五种元素(此图未给出). 图 2 为 $\text{Ag } 3d$ 的 XPS 谱图. 图中出现的结合能为 365.9 和 372.0 eV 的特征峰应分

图1 $\text{Ag}@\text{AgCl}$ 修饰 $\text{TiO}_{2-x}\text{C}_x$ 的 X 射线衍射图谱
Fig.1 XRD pattern of $\text{Ag}@\text{AgCl}$ modified $\text{TiO}_{2-x}\text{C}_x$

图2 $\text{Ag } 3d$ 的 XPS 图谱
Fig.2 XPS spectrum of $\text{Ag } 3d$

别归属为 AgCl 中 Ag^+ 的 $\text{Ag } 3d_{5/2}$ 和 $\text{Ag } 3d_{3/2}$, 比文献²³ 报道 AgCl 中 Ag^+ 的 $\text{Ag } 3d_{5/2}$ 和 $\text{Ag } 3d_{3/2}$ 结合能(分别为 367.6 和 373.6 eV)有所降低, 可能与 $\text{TiO}_{2-x}\text{C}_x$ 中各元素的影响有关. XPS 分析得到 Ti、O、C、Ag 和 Cl 各元素的原子相对含量分别为: 23.1%、59.3%、15.3%、0.9% 和 1.4%, 其中 Ag 元素的含量小于 Cl 元素的含量. 这一方面说明本实验中光照 AgCl 分解产生的 Ag 原子含量较低, 另一方面由于 XPS 测定的是表面层中各元素的相对含量, 因此也说明 AgCl 粒子表面层中 Cl^- 含量大于 Ag^+ , 此结果证实了文献¹³ 中分析的 AgCl 粒子表面主要以 Cl^- 为主的结果(相关文献未得到实验结果证明), 正是这种不均匀的电荷分布, 使得 AgCl 粒子表面带负电荷, 在静电力的作用下会形成极化的电场, 该电场将极大地提高光照下纳米银颗粒产生的电子-空穴对的分离效率, 也会提高 $\text{TiO}_{2-x}\text{C}_x$ 纳米粒子产生的光生电子-空穴对的分离效率.

3.2 BET 分析

图 3 为 $\text{Ag}@\text{AgCl}$ 在 $\text{TiO}_{2-x}\text{C}_x$ 表面修饰前后的 N_2 吸脱附等温线及孔分布曲线. 图 3(A) 中显示, $\text{Ag}@\text{AgCl}$ 在 $\text{TiO}_{2-x}\text{C}_x$ 表面修饰前后的 N_2 吸脱附等温线形状相同, 都属于典型第 IV 类型, 这表明两样品都为中孔结构且 $\text{Ag}@\text{AgCl}$ 修饰后对孔结构没有大的影响. $\text{Ag}@\text{AgCl}/\text{TiO}_{2-x}\text{C}_x$ 等温线在 $\text{TiO}_{2-x}\text{C}_x$ 的下方, 表明 $\text{Ag}@\text{AgCl}$ 修饰后对 N_2 的吸附量还是有一些的影响. 图 3(B) 孔径分布图中显示 $\text{Ag}@\text{AgCl}$ 表面修饰前后孔径分布都在 4.3 nm 左右, 没有大的改变. $\text{TiO}_{2-x}\text{C}_x$ 及 $\text{Ag}@\text{AgCl}/\text{TiO}_{2-x}\text{C}_x$ 两样品的 BET 比表面积及孔分布见表 1. 由 BET 线性方程计算得到的 BET 比表面积可知, $\text{TiO}_{2-x}\text{C}_x$ 及 $\text{Ag}@\text{AgCl}/\text{TiO}_{2-x}\text{C}_x$ 两样品的比表面积分别为 236 和 $197 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. $\text{Ag}@\text{AgCl}$

图3 TiO_{2-x}C_x与Ag@AgCl/TiO_{2-x}C_x的N₂吸脱附等温线(A)及孔分布曲线(B)

Fig.3 N₂ adsorption and desorption isotherm (A) and pore size distribution (B) of TiO_{2-x}C_x and Ag@AgCl/TiO_{2-x}C_x

表1 TiO_{2-x}C_x和Ag@AgCl/TiO_{2-x}C_x样品的BET数据

Table 1 BET data of TiO_{2-x}C_x and Ag@AgCl/TiO_{2-x}C_x

Sample	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{BHJ}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	Pore size/nm
TiO _{2-x} C _x	236	0.29	4.3
Ag@AgCl/TiO _{2-x} C _x	197	0.25	4.3

表面修饰后比表面积有所下降, 孔容也由 0.29 cm³·g⁻¹ 下降到 0.25 cm³·g⁻¹, 但孔径分布几乎没有改变. 这可能由于 Ag@AgCl 主要在 TiO_{2-x}C_x 的外孔表面修饰, 使比表面积和孔容都有所下降, 而对内孔的孔径分布没有大的影响.

3.3 TEM 分析

图 4 为 Ag@AgCl 在 TiO_{2-x}C_x 表面修饰前后的

图4 (A) TiO_{2-x}C_x和(B) Ag@AgCl/TiO_{2-x}C_x的TEM照片

Fig.4 TEM images of (A) TiO_{2-x}C_x and (B) Ag@AgCl/TiO_{2-x}C_x

TEM 照片. 从照片中可看出, 两样品都呈现由纳米粒子堆积而成蜂窝状结构. 其孔结构是由数个纳米的基本粒子在水热晶化过程中聚集而成的. 同时, 可看到 TiO_{2-x}C_x 经 Ag@AgCl 表面修饰后粒径有所增大, 由初始的约 7 nm 左右增加到 10 nm 左右. 这是由于 TiO_{2-x}C_x 纳米粒子外表面包裹了 Ag@AgCl, 从而使粒径增大.

3.4 UV-Vis 漫反射光谱分析

图 5 为 TiO_{2-x}C_x 及 Ag@AgCl/TiO_{2-x}C_x 两样品的紫外-可见漫反射光谱图. 由图可以看出, Ag@AgCl 修饰后的 TiO_{2-x}C_x 比修饰前的 TiO_{2-x}C_x 在紫外光区 (200–400 nm) 吸收有所增强, 在可见光区域 (400–800 nm) 吸收也有明显的提高. AgCl 本身的光响应范围在紫外区, TiO_{2-x}C_x 表面沉积了 AgCl 后, 固体样品经 150 W 金卤灯光照 1 h, 部分 AgCl 中的 Ag⁺ 还原成 Ag⁰, 生成的 Ag 纳米粒子由于表面等离子体共振效应可使 Ag@AgCl/TiO_{2-x}C_x 样品在可见光区的响应增强.

图5 TiO_{2-x}C_x及Ag@AgCl/TiO_{2-x}C_x的紫外-可见漫反射光谱图

Fig.5 UV-Vis diffused reflectance spectra of TiO_{2-x}C_x and Ag@AgCl/TiO_{2-x}C_x

3.5 光催化活性及动力学研究

图 6(A)为 $\text{TiO}_{2-x}\text{C}_x$ 及 $\text{Ag@AgCl/TiO}_{2-x}\text{C}_x$ 对甲基橙溶液的可见光降解曲线. 由图可知, 甲基橙溶液在单纯可见光照射下, 浓度几乎不变, 说明甲基橙在可见光照射下是稳定的. 而当 $\text{TiO}_{2-x}\text{C}_x$ 及 $\text{Ag@AgCl/TiO}_{2-x}\text{C}_x$ 两种催化剂加入到甲基橙溶液中后, 在 $\lambda > 420 \text{ nm}$ 的可见光照射下, 甲基橙溶液浓度出现了不同程度的下降. 其中, $\text{TiO}_{2-x}\text{C}_x$ 样品 2 h 对甲基橙的降解率为 15.3%, 而 $\text{Ag@AgCl/TiO}_{2-x}\text{C}_x$ 相同条件下对甲基橙的降解率为 84.0%, 后者约为前者的 5.5 倍. 说明 $\text{TiO}_{2-x}\text{C}_x$ 表面给 Ag@AgCl 修饰后可见光活性有了大幅度的提高.

以 $\ln(C_0/C)$ 对 t 作图为直线(见图 6(B)), 说明光催化降解甲基橙为一级反应, 这与文献²⁴中报道的结果相一致. 由此得出 $\text{TiO}_{2-x}\text{C}_x$ 及 $\text{Ag@AgCl/TiO}_{2-x}\text{C}_x$ 两样品的表观速率常数分别为 0.113 和 0.859 h^{-1} .

在可见光催化降解染料污染物的过程中, 不可避免地存在染料本身对可见光的敏化作用, 因此, 以甲基橙为模型污染物来评价催化剂活性不能真实地反应出催化剂的可见光催化性能. 本实验中又

图 6 $\text{TiO}_{2-x}\text{C}_x$ 及 $\text{Ag@AgCl/TiO}_{2-x}\text{C}_x$ 对甲基橙溶液的可见光降解曲线(A)及动力学研究(B)

Fig.6 Degrading curves of methyl orange (A) and kinetic study (B) for $\text{TiO}_{2-x}\text{C}_x$ and $\text{Ag@AgCl/TiO}_{2-x}\text{C}_x$

图 7 几种样品对苯酚催化降解活性对照

Fig.7 Contrast of activities in degrading phenol solution for several samples

以无可见光吸收的苯酚污染物作为降解对象, 进一步考察实验中合成催化剂的光催化性能. 图 7 为 H_2O_2 和催化剂在可见光照射下光催化降解苯酚的活性对照图. 由于可见光降解苯酚较甲基橙难, 因此在光催化实验中添加了 H_2O_2 , 以便与光生电子反应产生更多的 $\cdot\text{OH}$, 促进苯酚的降解. 由图 7 可知, 单纯光照及 H_2O_2 存在条件下, 苯酚几乎不降解, 而在 $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Ag@AgCl/TiO}_{2-x}\text{C}_x$ 催化剂存在的条件下降解率为 77.4%, $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{TiO}_{2-x}\text{C}_x$ 催化剂存在的条件下降解率为 22.7%. 前者为后者的 3.4 倍. 这进一步说明 $\text{TiO}_{2-x}\text{C}_x$ 表面经 Ag@AgCl 修饰后可见光活性得到了大幅度的提高.

催化剂活性的稳定性是评价催化剂性能的重要指标之一. 实验中通过循环使用催化剂降解甲基橙来评价它的活性稳定性, 如图 8 所示. 经过三次的循环使用, 实验中所制备的催化剂仍保持较高的可

图 8 三次循环使用 $\text{Ag@AgCl/TiO}_{2-x}\text{C}_x$ 催化剂对甲基橙的可见光催化降解曲线

Fig.8 Three-cycle degrading curves of methyl orange with recycled $\text{Ag@AgCl/TiO}_{2-x}\text{C}_x$ photocatalysts under visible light irradiation

见光催化活性, 2 h对甲基橙的降解率基本维持在80%以上. 说明催化剂的活性稳定性较好.

3.6 光催化机理分析

对可能的光催化降解污染物过程, 结合实验结果及文献^{13,14,25-26}中所提出的催化机理, 本文提出相类似的催化机理. Ag@AgCl/TiO_{2-x}C_x可见光催化降解污染物的过程如下列(1)–(12)式所示.

首先, 在可见光照射下, 在TiO_{2-x}C_x纳米粒子中形成光生电子空穴对(e_{cb}^- 和 h_{vb}^+ , 如(1)式所示). 其次, TiO_{2-x}C_x表面的银纳米粒子(Ag NPs)由于表面等离子体共振效应产生可见光吸收, 并产生了空穴和电子对(Ag NPs⁺和 e^- , 如(2)式所示). (1)和(2)两过程中产生的电子-空穴对在AgCl极化电场的作用下能得到更有效的分离. 当然, 在迁移的过程中可能部分TiO_{2-x}C_x纳米粒子产生的光生电子 e_{cb}^- 与AgNPs⁺复合(如(3)式所示); e^- 和 e_{cb}^- 可能与溶液中的O₂分子反应形成超氧阴离子自由基(O₂^{·-}), O₂^{·-}进一步反应生成其他含氧物种(HOO^{·-}, H₂O₂, 如(4)–(6)式所示). 第三, 纳米银粒子及TiO_{2-x}C_x价带上产生的空穴可与Ag@AgCl/TiO_{2-x}C_x界面上的氯化银反应生成Ag⁺和Cl⁰(如(7)式所示), 同时一部分空穴也会与表面吸附的OH⁻反应形成·OH(如(8)式所示). H₂O₂与光生电子反应生成·OH(如(9)式所示), 步骤(9)是光催化降解苯酚过程中加入H₂O₂提高其降解效率的主要原因. 第四, Cl⁰和·OH, O₂^{·-}, HOO^{·-}, H₂O₂活性物种可以与甲基橙、苯酚等有机污染物发生反应(如(10)–(11)式所示). 最后, 银离子与氯离子相结合, 又复合形成氯化银(如(12)式所示). (7)、(10)、(12)等方程式表明Ag@AgCl在光催化过程中是稳定的, 这与催化剂在循环使用活性实验中得到的结

果相一致.

4 结 论

通过Ag@AgCl表面修饰碳掺杂二氧化钛制备了高效、稳定的Ag@AgCl/TiO_{2-x}C_x光催化剂. XPS元素分析结果证实了AgCl粒子表面带负电荷, 因而形成了极化电场, 该电场将有助于光生电子-空穴对的分离. 光催化实验也表明, 经Ag@AgCl修饰后的样品在λ>420 nm的可见光降解甲基橙和苯酚的过程中, 其光催化效率较修饰前有大幅度提高, 且光催化活性稳定. 该催化剂的合成有助于结合利用Ag@AgCl和TiO_{2-x}C_x二者的催化性能, 同时相对于单一的贵金属纳米粒子等离子体共振光催化剂又有利于降低成本, 促进光催化技术在污染物处理中的实际应用.

致谢: 感谢美国康塔仪器公司上海办事处徐翔在BET测试上的帮助!

References

- (1) Wang, R.; Hashimoto, K.; Fujishima, A.; Chikuni, M.; Makoto, E.; Kitamura, A.; Shimohigoshi, M.; Watanabe, T. *Nature* **1997**, 338 (37), 431.
- (2) Gu, D. E.; Yang, B. Z.; Hu, Y. D. *Functional Materials* **2008**, 39 (1), 1. [顾德恩, 杨邦朝, 胡永达. 功能材料, **2008**, 39 (1), 1.]
- (3) Liu, S. X.; Chen, X. Y.; Chen, X. *Chinese Journal of Catalysis* **2006**, 27 (8), 697. [刘守新, 陈孝云, 陈曦. 催化学报, **2006**, 27 (8), 697.]
- (4) Chen, X. Y.; Liu, S. X. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2007**, 23 (5), 701. [陈孝云, 刘守新. 物理化学学报, **2007**, 23 (5), 701.]
- (5) Li, X. H.; Liu, S. X. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2008**, 24 (11), 2019. [李晓辉, 刘守新. 物理化学学报, **2008**, 24 (11), 2019.]
- (6) Ma, P. J.; Yan, G. T.; Qian, J. J.; Zhang, M.; Yang, J. J. *Chinese Journal of Catalysis* **2011**, 32 (8), 1430. [马鹏举, 闫国田, 钱俊杰, 张敏, 杨建军. 催化学报, **2011**, 32 (8), 1430.]
- (7) Khan, S. U. M.; Al-Shahry, M.; Ingler, W. B., Jr. *Science* **2002**, 297, 2243.
- (8) Nie, L. H.; Xu, H. T. *Materials Review* **2010**, 24 (11), 129. [聂龙辉, 徐洪涛. 材料导报, **2010**, 24 (11), 129.]
- (9) Shi, J.; Li, J.; Cai, Y. F. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2008**, 24 (7), 1283. [石健, 李军, 蔡云法. 物理化学学报, **2008**, 24 (7), 1283.]
- (10) Nie, L. H.; Xu, H. T.; Yuan, S. D. *Advanced Materials Research* **2011**, 239–242, 1175.
- (11) Zhang, X. Y.; Cui, X. L. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2009**, 25 (9), 1829. [张晓艳, 崔晓莉. 物理化学学报, **2009**, 25 (9), 1829.]
- (12) Ren, W. J.; Ai, Z. H.; Jia, F. K.; Zhang, L. Z.; Fan, X. X.; Zou, Z. G. *Appl. Catal. B: Environ.* **2007**, 69, 138.

- (13) Wang, P.; Huang, B.; Qin, X.; Zhang, X.; Dai, Y.; Wei, J.; Whangbo, M. H. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2008**, *47*, 1.
- (14) Yu, J.; Dai, G.; Huang, B. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 16394.
- (15) Hu, C.; Lan, Y. Q.; Qu, J. H.; Hu, X. X.; Wang, A. M. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 4066.
- (16) Wen, Y. Y.; Ding, C. M. *Chinese Journal of Catalysis* **2011**, *32* (1), 36. [温艳媛, 丁昆明. 催化学报, **2011**, *32* (1), 36.]
- (17) Li, H. L.; Luo, W. L.; Chen, T.; Tian, W. Y.; Sun, M.; Li, C.; Zhu, D.; Liu, R. R.; Zhao, Y. L.; Liu, C. L. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2008**, *24* (8), 1383. [李海龙, 罗武林, 陈 涛, 田文字, 孙 茂, 黎 春, 朱 地, 刘冉冉, 赵宇亮, 刘春立. 物理化学学报, **2008**, *24* (8), 1383.]
- (18) Xu, P. C.; Liu, Y.; Wei, J. H.; Xiong, R.; Pan, C. X.; Shi, J. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2010**, *26* (8), 2261. [许平昌, 柳 阳, 魏建红, 熊 锐, 潘春旭, 石 兢. 物理化学学报, **2010**, *26* (8), 2261.]
- (19) Zang, Y. J.; Farnood, R. *Appl. Catal. B: Environ.* **2008**, *79*, 334.
- (20) Wu, D.; You, H.; Jin, D.; Li, X. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2011**, *217*, 177.
- (21) Wang, E. H.; Liu, S. W.; Li, T. G.; Song, L. J. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry* **2011**, *27* (3), 537. [王恩华, 刘素文, 李堂刚, 宋灵君. 无机化学学报, **2011**, *27* (3), 537.]
- (22) Xu, G. Y.; Song, H. C.; Jia, H. H.; Cao, L. *Chinese Journal of Analysis Laboratory* **2005**, *24* (11), 44. [徐高扬, 宋洪昌, 贾海红, 曹 磊. 分析试验室, **2005**, *24* (11), 44.]
- (23) Tang, Y. S.; Subramaniam, V. P.; Lau, T. H.; Lai, Y. K.; Gong, D. G.; Kanhere, P. D.; Cheng, Y. H.; Chen, Z.; Dong, Z. L. *Appl. Catal. B* **2011**, *106*, 577.
- (24) Konstantinou, L. K.; Albanis, T. A. *Appl. Catal. B* **2004**, *114*, 1.
- (25) Wang, D. S.; Duan, Y. D.; Luo, Q. Z.; Li, X. Y.; Bao, L. L. *Desalination* **2011**, *270* (1–3), 174.
- (26) Linsebigler, A. L.; Lu, G. Q.; Yates, J. T. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 735.