

CeO₂-Ag/AgBr 复合微球的合成及光催化性能

Synthesis and visible light photocatalytic performance of CeO₂-Ag/AgBr composite microspheres

李鹏鹏, 苏 复, 顾正桂

(南京师范大学 化学与材料科学学院, 南京 210046)

LI Peng-peng, SU Fu, GU Zheng-gui

(School of Chemistry and Materials Science, Nanjing

Normal University, Nanjing 210046, China)

摘要: 通过水热法合成 CeO₂ 介孔微球, 并在其表面负载 AgBr 纳米粒子(NPs)。利用光沉积法原位还原得到少量 Ag 纳米粒子, 制备出 CeO₂-Ag/AgBr 异质结结构催化剂。采用扫描电子显微镜(SEM)、紫外-可见光漫反射(DRS)、透射电子显微镜(TEM)、荧光光谱(PL)及 X 射线光电子能谱(XPS)等方法对 CeO₂-Ag/AgBr 样品进行表征。以罗丹明 B(RhB) 为目标降解物, 采用氙灯(500 W)光源, 考察 CeO₂-Ag/AgBr(CAAB)的光催化性能。结果表明: CAAB-3(AgBr 质量分数为 36.03%)的光催化活性最高。CAAB-3 浓度为 5 mg/L 时, RhB 溶液在 80 min 内的降解率为 94.84%, 是单一 CeO₂ 降解能力的 22.3 倍, 经过多次循环实验 CAAB-3 仍能保持 88.55%的降解率。Ag NPs 的等离子共振效应降低了电子-空穴与光生载流子的复合, 增强了光催化性能。

关键词: CeO₂; AgBr; Z 型异质结; 光催化活性

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2019.000935

中图分类号: O643.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2020)09-0069-08

Abstract: CeO₂ mesoporous microspheres were synthesized by hydrothermal method and loaded with AgBr nanoparticles(NPs)on their surface. A small amount of Ag nanoparticles were obtained by *in-situ* reduction by photo deposition method to prepare CeO₂-Ag/AgBr heterostructure catalyst. CeO₂-Ag/AgBr samples were characterized by scanning electron microscopy (SEM), ultraviolet diffuse reflection (DRS), transmission electron microscopy (TEM), fluorescence spectroscopy (PL) and X-ray photoelectron spectroscopy(XPS). The photocatalytic performance of CeO₂-Ag/AgBr(CAAB) was investigated with Rhodamine B(RhB) as the target degradation material and xenon lamp (500 W). The results show that the photocatalytic activity of CAAB-3 (36.03%AgBr) is the highest. When the concentration of CAAB-3 is 5 mg/L, the degradation rate of RhB reaches 94.84% within 80 min, which is 22.3 times of the degradation capacity of CeO₂. After multiple cycles of experiments, the degradation rate of CAAB-3 remains stable at 88.55%. The plasma on resonance effect of Ag NPs reduces the recombination of electron holes and photogenic carriers and enhances the photocatalytic performance.

Key words: CeO₂; AgBr; Z-scheme heterojunction; photocatalytic activity

近年来,半导体光催化在净水和废水净化领域被广泛应用^[1],同时在降解有机物^[2]、分解水制氢^[3]、合成各类有机物^[4]、抗菌^[5]等领域的研究也受到了很大关注。因此,寻找合适的光催化剂已成为研究的一个热点。在过去的几十年里,研究人员已经发现了各类可见光驱动(visible light drive, VLD)光催化剂^[6],如稀土金属氧化物^[7]、铋基半导体^[8]、贵金属半导体^[9]、

石墨氮化碳^[10]等。CeO₂ 是一种稀土金属氧化物,由于其优异的性能,被广泛应用于催化剂、燃料电池、氧传感器和发光材料等领域^[11]。CeO₂ 带隙适中,稳定性好, Ce³⁺ 和 Ce⁴⁺ 之间的转化产生氧空位,并且具有光催化性能。然而,单一的普通 CeO₂ 只能吸收少量的可见光,并且很难分离出电子-空穴对。为了克服这些缺点并使其催化性能最大化,研究人员进行了诸多

尝试,在各种方法中,制备异质结结构是使用较多的。 CeO_2 通常与 TiO_2 ^[12], $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ^[13], 铋基材料^[14] 以及金属氧化物等材料复合使用,利用异质结结构,提高 CeO_2 的光催化能力。此外,许多种类的半导体也被选择与其结合形成异质结结构,如 Ag_3PO_4 ^[15] 或 CdS ^[16]。虽然传统的异质结能有效促进电子-空穴对的分离,但随着电子空穴的转移,其对难降解污染物的光催化性能下降,复合材料的还原氧化电位也随之降低。相比之下, Z-scheme型光催化剂^[17] 可以克服这一缺点。其是在一种导带(conduction band, CB)较低的光催化剂中生成的光电子,可以通过电子介质与另一种价带(valence band, VB)较高的光催化剂中的空穴重新结合。因此,空穴可以保持在较高的氧化水平,并与 H_2O 发生反应,直接产生 $\cdot\text{OH}$ 或氧化有机污染物;光生电子可以以较高的电位保留下来,并与 O_2 进一步反应,形成超氧自由基。因此,整个系统不仅促进了电子与空穴的有效分离,而且保持了较强的氧化还原能力。因此,基于 Z-scheme 型异质结结构制备具有良好光催化性能的 CeO_2 光催化剂对消除难降解污染物具有重要意义。

近年来,AgBr 以其优异的光学性能和催化活性被用于降解有机物或抗菌,是一种很有前途的 VLD 光催化剂。当它暴露在光下时,AgBr 中的银离子很容易光解为银单质,使得少量贵金属银纳米粒子(Ag nano particles, Ag NPs)共存于 AgBr 上。利用贵金属表面等离子体共振(surface plasmon resonance, SPR)可以显著提高催化剂的可见光吸收。不仅如此,贵金属 Ag NPs 也可作为 Z-scheme 型异质结构光催化剂的电子介质,如 Ag/AgCl/Ag₂O^[18], Ag/p-Ag₂O/n-BiVO₄^[19], Ag₂CO₃/CeO₂/AgBr^[20]。利用沉积法将 Ag/AgBr 分布在 CeO₂ 的表面是提高 CeO₂ 光催化活性的理想方法。

本工作采用水热法合成具有介孔的纳米 CeO₂ 微球,利用原位共沉淀法和光照还原法制备新型 Z-scheme 型 CeO₂-Ag/AgBr 异质结构光催化剂。采用扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)、X 射线衍射(XRD)、光电子能谱(XPS)、紫外-可见光漫反射(DRS)、荧光光谱(PL)等手段对复合微球的形貌、元素组分以及复合材料的光吸收能力进行分析。通过对 RhB 在可见光照射下的光降解,评价所得光催化剂的光催化活性,并通过自由基捕获实验推断反应过程中的机理。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, AgNO_3 , KBr , $(\text{CH}_2\text{OH})_2$,

CH_3COOH (纯度>99.5%),均购自国药集团化学试剂公司。 RhB (纯度>99.5%),购自天津化学试剂研究所。

1.2 制备方法

1.2.1 CeO₂ 微球的制备

取 2.5 mmol 的 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于 1 mL 的蒸馏水中,记为溶液 A。将 1 mL 的 CH_3COOH 滴加到 30 mL 的 $(\text{CH}_2\text{OH})_2$ 中,搅拌 30 min,记为溶液 B。将溶液 B 加入到溶液 A 中搅拌 30 min,使其形成均匀的溶液。将上述混合溶液放置到 40 mL 的聚四氟乙烯衬里的反应釜中,水热反应 24 h,温度为 180 ℃。结束加热后,冷却至室温后取出离心。将得到的前驱体用蒸馏水及乙醇多次清洗,在 60 ℃下干燥 12 h。最后在马弗炉中进行焙烧 4 h,温度为 450 ℃,得到的微球 CeO₂ 样品干燥存放。

1.2.2 CeO₂-Ag/AgBr 的制备

取 0.1 g 制备好的 CeO₂ 微球样品分散在 30 mL 的水中,超声 30 min 提高分散性。向分散好的溶液中滴加浓度为 0.05 mol · L⁻¹ 的 AgNO_3 (滴加量分别为 2, 4, 6, 8 mL),搅拌 30 min。然后,再缓慢滴加浓度为 0.05 mol · L⁻¹ 的 KBr (滴加量分别为 2, 4, 6, 8 mL)暗反应 2 h。用蒸馏水和乙醇多次离心洗涤,得到 CeO₂/AgBr 复合材料。以上样品记为 CAB-1, CAB-2, CAB-3, CAB-4。

取一定量的 CAB-1 分散在 40 mL 的水中,置于 300 W 的氙灯下光照 1 h,通过原位光沉积得到 AgBr 为 15.81%(质量分数,下同)的 CeO₂-Ag/AgBr 复合微球,记为 CAAB-1。同理,CAB-2, CAB-3, CAB-4 光沉积后制备的样品记为 CAAB-2(27.30% AgBr), CAAB-3(36.03% AgBr), CAAB-4(42.89% AgBr)。CeO₂-Ag/AgBr 复合微球的制备流程如图 1 所示。

1.3 表征方法

采用加速电压为 200 kV 的 JEOL 2010 透射电镜进行高分辨率 TEM 观察;用 D/max 2500 型 X 射线衍射仪分析样品的晶型;用 JEOL-2100 型扫描电镜进行样品形貌的研究;用 ESCALAB Xi⁺ 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)对样品元素进行分析;采用电化学工作站测定光电流曲线,测试条件为 5 mg/mL 的 CAAB,电解液为 0.2 mol · L⁻¹ Na₂SO₄, 100 W 的氙灯;用 QIQIAN-II 型光催化仪进行光催化模拟实验;用 UV-1200 型紫外可见光光度计对光催化降解 RhB 的浓度进行测定。

1.4 样品光催化性能测试

以 50 mL 的罗丹明 B 溶液(RhB, 10 mg/L)为模拟目标降解物。使用光催化仪进行光催化降解反应,

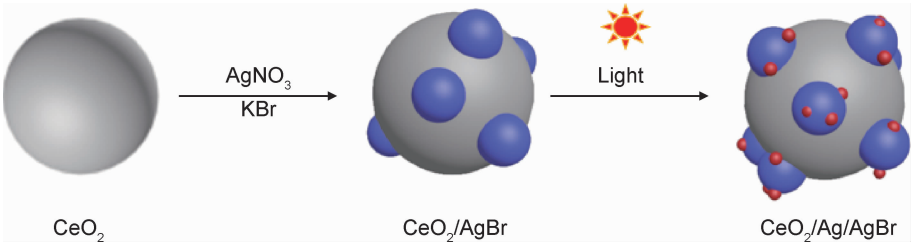


图 1 CeO₂-Ag/AgBr 的制备流程图
Fig. 1 Flow chart of preparation of CeO₂-Ag/AgBr

暗反应 30 min 吸附平衡后,每隔 20 min 取 5 mL 的悬浊液,离心 3 min 取上层清液进行测试,光源为 500 W 氙灯($\lambda>420\text{ nm}$),催化剂用量为 25 mg。

2 结果与分析

2.1 XRD 分析

图 2 为 CeO₂-Ag/AgBr 复合微球的 XRD 谱图。CeO₂-Ag/AgBr 复合材料的特征峰对应着立方相 CeO₂ 的标准卡片(JCPDS No: 34-0394)^[21] 和立方相 AgBr 的标准卡片(JCPDS No: 06-0438)^[22]。对于 CeO₂-Ag/AgBr 复合材料,在 28.60°,33.17°,47.54°,56.39°,59.16°,69.39°,76.71°以及 79.05°位置上出现了衍射峰,并与(111),(200),(220),(311),(222),(400),(331)以及(420)晶面对应。表明 CeO₂ 存在于 CeO₂-Ag/AgBr 复合材料之中。各复合催化剂可以在 26.7°,31.0°,44.3°,52.4°,55.1°,64.5°,73.3°处观察到 AgBr 的主特征峰,这些特征峰对应着(111),(200),(220),(311),(222),(400),(420)晶面。随着 AgBr 含量的增加,特征峰越来越明显。在 CAAB-3 复合材料的 XRD 谱图中可以清楚看到 CeO₂ 和 AgBr 的特征峰,证实在 CAAB-3 中 CeO₂ 和 AgBr 是两相共

存的状态。但由于 Ag NPs 的含量较低,其特征峰较弱,无法在 XRD 图中观察出来。同时也未检出其他杂峰,表明制备的样品纯度较高。

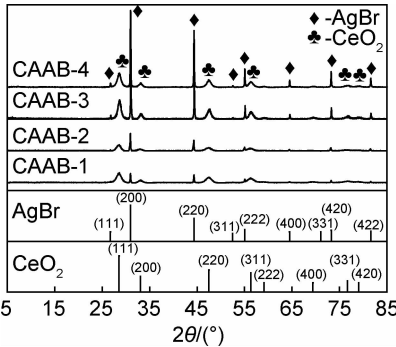


图 2 CeO₂-Ag/AgBr 复合微球的 XRD 谱图
Fig. 2 XRD patterns of CeO₂-Ag/AgBr composite microspheres

2.2 SEM,TEM 分析

图 3 为 CeO₂ 微球和 CAAB-3 的扫描电镜图。可以看到,CeO₂ 微球紧密排布在一起,平均尺寸在 300 nm 左右,尺寸均一。图 3(c)为 CAAB-3 的 SEM 图,CeO₂ 微球由于 AgBr 的复合包裹,出现了轻微的团聚,但依然能观察到 Ag NPs 很好地负载于微球表面,说明光照沉积成功还原了一部分的 AgBr。

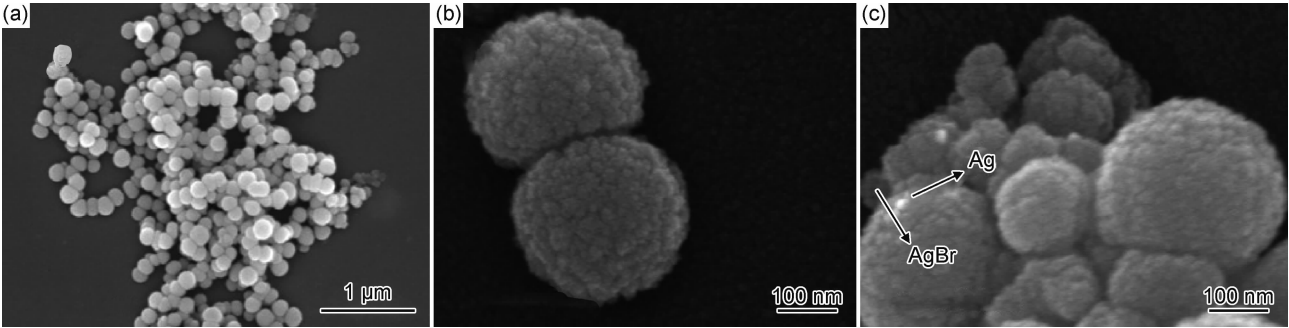


图 3 CeO₂ 微球(a),(b)和 CAAB-3(c)的 SEM 图
Fig. 3 SEM images of CeO₂ microspheres(a),(b) and CAAB-3(c)

图 4 为 CeO₂-Ag/AgBr 的 TEM 图和各元素的 EDX 图。由图 4(a)可以看到,CeO₂ 由许多纳米粒子

微球组成,并且在微球的表面分布着 AgBr 纳米粒子。由图 4(b)可知,纳米粒子的晶格间距 d 分别为

0.178, 0.303 nm 和 0.331 nm, 分别对应着 $(200)_{\text{Ag}}$, $(220)_{\text{AgBr}}$ 和 $(311)_{\text{CeO}_2}$ 。Ag, AgBr 和 CeO_2 三相紧密相连形成异质结结构, 有利于光致电荷的分离和转移。由图 4(c)~(f) 可知, O 元素的含量最高, 其次

是 Ce 和 Ag, 最后是 Br。元素的分布较为均匀, CeO_2 与 AgBr 复合较好。Br 元素含量少于 Ag 元素的主要原因是一部分的 AgBr 被光照还原成了 Ag NPs。

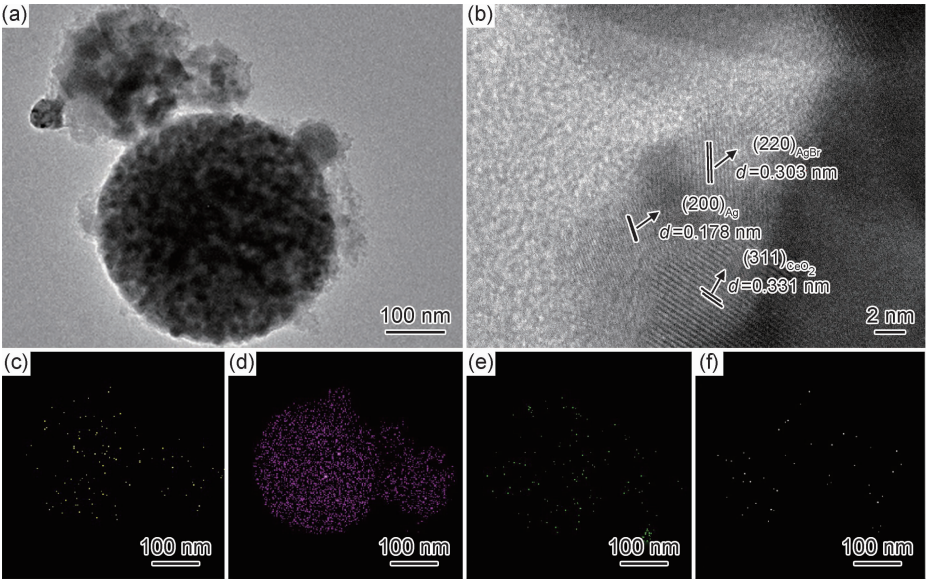


图 4 $\text{CeO}_2\text{-Ag/AgBr}$ 的 TEM 图和 EDX 图

(a) TEM 图; (b) HRTEM 图; (c) Ce 元素; (d) O 元素; (e) Ag 元素; (f) Br 元素

Fig. 4 TEM images of $\text{CeO}_2\text{-Ag/AgBr}$ and EDX mapping of $\text{CeO}_2\text{-Ag/AgBr}$

(a) TEM image; (b) HRTEM image; (c) Ce element; (d) O element; (e) Ag element; (f) Br element

2.3 紫外-可见光漫反射光谱分析

图 5 为 CAAB-3 复合材料, CeO_2 和 AgBr 的 UV-Vis 吸收光谱图。 CeO_2 的响应波长达到 430 nm 左右, 根据经验公式 $E_g = 1240/\lambda$ 可以推断出禁带宽度约为 2.92 eV。 AgBr 的响应波长达到 540 nm 左右, 在可见光区域有一定的响应, AgBr 的禁带宽度约为 2.58 eV。 通过对 CeO_2 和 AgBr 的复合, 可以使 CeO_2 的带隙降低, 抑制了光生载流子的复合。 相比于 CeO_2 纯样, CAAB-3 的响应波长在 500 nm 左右。 提高 CeO_2 在可见光区域对光的利用效率, 响应的范围也从

250~450 nm 增加到 250~500 nm, 复合金属银盐可以降低 CeO_2 的禁带宽度的理论得到了确认。

2.4 光致发光光谱分析

PL 谱被广泛用于评价半导体光致载流子的分离效率。 一般来说, 光激发电子-空穴对的复合速率越低, 光致发光强度越低。 图 6 为 300 nm 激发波长下 CeO_2 , AgBr 和 CAAB-3 的 PL 谱图。 可以看出, CeO_2 的 PL 谱的强度最高, 说明光诱导载流子的分离效率最低。 在 350~550 nm 存在不同强度的荧光响应, 主要的发射峰在 445 nm 左右。 其次是 AgBr NPs, 而

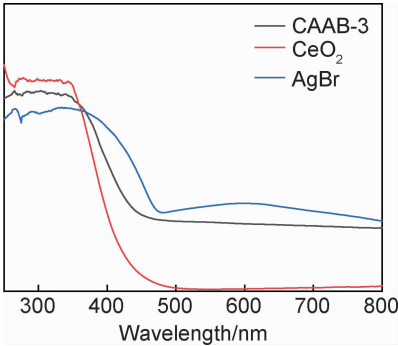


图 5 CeO_2 , AgBr 和 CAAB-3 的 UV-Vis 吸收光谱图

Fig. 5 UV-Vis absorption spectra of CeO_2 , AgBr and CAAB-3

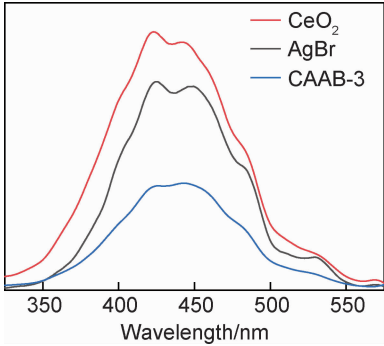


图 6 CeO_2 , AgBr 和 CAAB-3 的 PL 吸收光谱图

Fig. 6 PL absorption spectra of CeO_2 , AgBr and CAAB-3

CAAB-3 的相对强度明显降低,说明 CAAB-3 复合材料的电子-空穴复合速率降低,催化性能增强。

2.5 XPS 谱图分析

采用 XPS 电子能谱对复合材料 CeO₂-Ag/AgBr 的表面组成和化学结构进行分析,如图 7 所示。从图 7(a)看出,AgBr 和 CeO₂ 在复合材料 CAAB-3 中共存。根据图 7(b)Ag 的高分辨谱图,将其进一步分为 4 个特征峰。Ag3d 存在两种不同的价态,分别是 Ag⁺ 和 Ag⁰。在 AgBr 中,束缚能为 372.89 eV 和 366.93 eV,证明 Ag⁺ 的存在。出现了束缚能为 373.45 eV 和 367.41 eV 的峰,对应着 Ag3d_{5/2} 和 Ag3d_{3/2},说明复合

材料 CAAB-3 中部分 Ag⁺ 被还原成 Ag NPs。由图 7(c) 可知,束缚能分别为 882.08, 888.59, 898.08, 900.24, 907.32 eV 以及 916.35 eV,其中 Ce3d_{3/2} 对应着 882.08, 888.59, 898.08 eV 三个特征峰,而 Ce3d_{5/2} 对应着 900.24, 907.32, 916.35 eV 三个特征峰,说明在复合材料杂化过程中主要是以 Ce⁴⁺ 为主。图 7(d) 为 Br 的高分辨谱图,可以看到束缚能为 68.03 eV 和 68.84 eV 的两个峰分别对应着 Br3d_{5/2} 和 Br3d_{3/2},说明存在着 Br⁻。图 7(e) 为 O1s 的高分辨谱图,束缚能为 529.22 eV 和 531.51 eV,其中 529.22 eV 的峰对应着 Ce—O 键,而 531.51 eV 出现的峰有可能是 O₂ 吸附

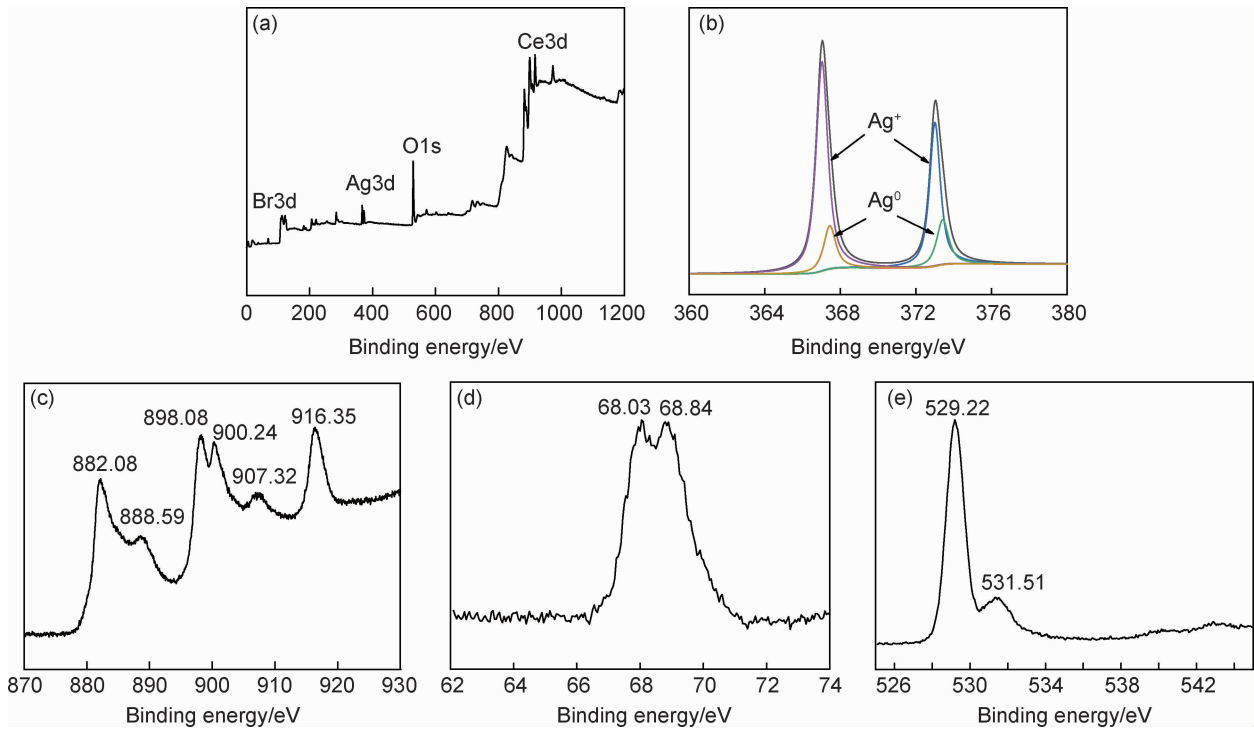


图 7 CeO₂-Ag/AgBr 的全谱图及各元素高分辨 XPS 谱图
(a)CeO₂-Ag/AgBr 全谱图;(b)Ag 元素;(c)Ce 元素;(d)Br 元素;(e)O 元素
Fig. 7 Full spectrum of CeO₂-Ag/AgBr and high resolution XPS spectra of each elements
(a)full spectrum of CeO₂-Ag/AgBr;(b)Ag element;(c)Ce element;(d)Br element;(e)O element

在材料表面而衍生出的。

根据 Ag3d 的 XPS 高分辨谱图,可以计算得出 Ag⁰ 与 Ag⁺ 的比例。Ag⁰ (372.89, 366.93 eV) 对应的峰面积为 8346.68 和 8702.71, Ag⁺ (373.45, 367.41 eV) 对应的峰面积为 24672.38 和 39622.56, 计算可知 Ag⁰/Ag⁺ 为 0.2096。

2.6 光催化测试

图 8 为各样品的 RhB 可见光降解曲线和一阶动力学拟合曲线。由图 8(a)可知,在 30 min 的暗反应后,各类样品对于 RhB 都有着不同程度的吸附作用。纯 CeO₂ 在可见光下的降解效率为 18.99%,对可见光

的利用效果不佳。纯 AgBr 与 Ag/AgBr 的降解效率为 61.32%和 68.67%,Ag NPs 的加入使降解效果得到了一定的提升。CAAB-3 对 RhB 的吸附能力强于其余测试复合微球。在反应至 20 min 时,CAAB-3 的降解效率达到 70%左右,远高于其余含量的复合微球的降解效率。随着复合材料中 AgBr 含量的增加,CAAB-1(71.49%)<CAAB-2(86.02%)<CAAB-3(94.84%),说明 AgBr 的存在有效地提高了 CAAB 的催化效率。但是 CAAB-4(81.91%)的降解效率小于 CAAB-3,说明 AgBr 与 CeO₂ 的复合存在一个最优比,并不是 AgBr 的含量越高,CAAB 的催化效果越

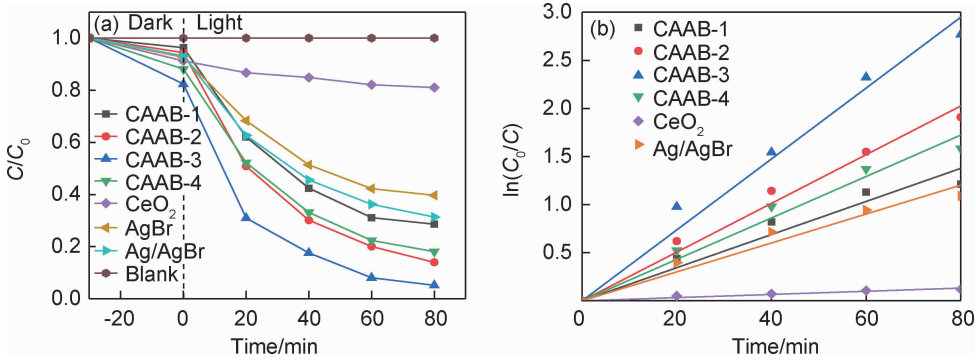


图 8 各样品的 RhB 可见光降解曲线(a)和一阶动力学拟合曲线(b)
Fig. 8 Visible degradation curves of RhB(a) and first-order kinetic fitting curves(b) of samples

好。相较于单一的 CeO₂, CAAB-3 的降解能力提升了 22.3 倍。图 8(b)是各样品的催化速率一级动力学方程拟合曲线, 根据公式 $\ln(C_0/C) = kt$ 计算得出 CAAB-3 的速率 k 值为 0.037 min^{-1} , 高于 CAAB-1 (0.017 min^{-1}), CAAB-2 (0.025 min^{-1}), CAAB-4 (0.021 min^{-1}), CAAB-3 的催化效果更为显著。

为了确定 CAAB-3 催化剂的催化活性稳定性, 进行了循环使用实验, 如图 9 所示。可知, 随着循环次数的增加, 催化剂的降解效率从 94.84% 降至 88.55%, 虽然降解效果出现下滑, 但 CAAB-3 仍具有良好的稳定性。

2.7 光催化机理分析

2.7.1 自由基捕获实验

为了进一步了解光催化的机理, 分别采用异丙醇 (IPA)、草酸钠 (Na₂C₂O₄) 和苯醌 (BQ) 作为羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$)、电子空穴 (h^+) 和超氧自由基 ($\cdot\text{O}_2^-$) 的捕获剂, 对反应进行自由基捕获实验, 如图 10 所示。可知, IPA 的加入使得降解效率变为 89.22%, 对整个反应的影响很小, 反应过程中产生出极少的 $\cdot\text{OH}$ 。

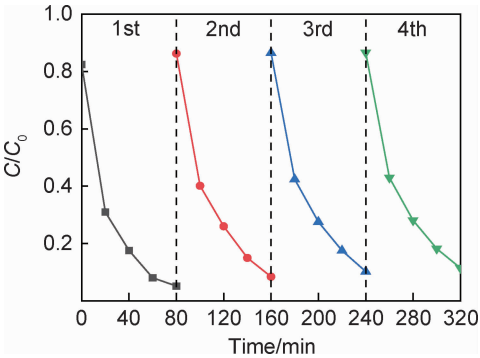


图 9 CAAB-3 光催化循环实验
Fig. 9 Cycling photocatalytic test of CAAB-3

Na₂C₂O₄ 的加入使得降解效率 (69.09%) 出现了明显的降低, 说明整个反应中存在 h^+ 。而 BQ 的降解效率为 26.26%, 影响最大, 充分说明反应过程中产生了 $\cdot\text{O}_2^-$ 。此外, 利用 N₂ 对 RhB 水溶液进行除氧, 反应相同时间后降解效率为 53.54%, 说明 CAAB 催化剂将水中及吸附于催化剂表面的 O₂ 进行反应, 生成了 $\cdot\text{O}_2^-$ 。

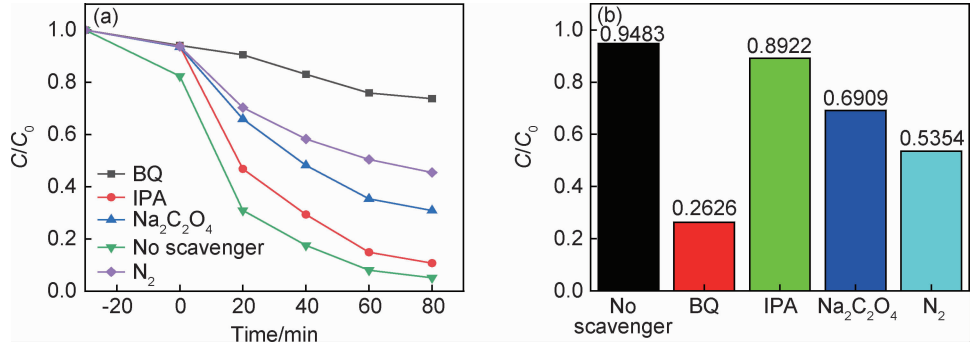


图 10 不同捕获剂对复合材料 CAAB-3 的可见光降解 RhB 溶液降解曲线(a)和降解值(b)的影响
Fig. 10 Effects of different scavengers on the visible degradation curves of RhB solution by CAAB-3 composites(a) and degradation values(b)

2.7.2 光电流响应分析

图 11 为 CeO₂-Ag/AgBr 和 CeO₂ 的光电流响应

谱。可知, CeO₂ 的光电流曲线较为平缓, 说明 CeO₂ 对于可见光基本没有响应能力。CAAB-2 和 CAAB-4

的光电流出现小幅度的变化,而 CAAB-3 的光电曲线有了明显的起伏,说明在可见光照下 CAAB-3 的复合比能够让 Ag NPs 有效地将电子空穴与光生载流子进行分离,提升 Ag/AgBr-CeO₂ 的光催化能力。

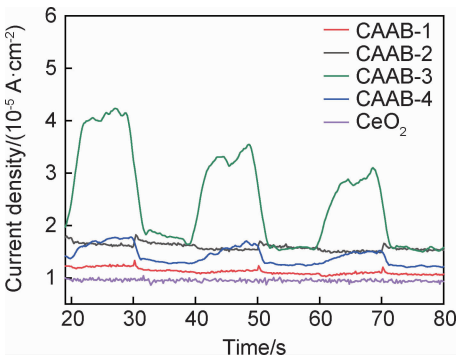


图 11 CeO₂-Ag/AgBr 及 CeO₂ 的光电流响应谱

Fig. 11 Photocurrent response spectra of CeO₂-Ag/AgBr and CeO₂

2.7.3 光催化机理讨论

根据导带氧化还原电位经验公式 $E_{CB} = X - E_C - 0.5E_g$ (其中, E_C 是相对于标准氢电极的一个常数, $E_C = 4.5\text{ eV}$, E_g 是半导体的禁带宽度, X 是半导体内各原子绝对电负性的几何平均值),可以求出 AgBr 的 E_{CB} 约为 0.1 eV ^[23], CeO₂ 的 E_{CB} 约为 -0.38 eV ^[24]。那么 AgBr 的价带氧化还原电位(E_{VB})则约为 2.7 eV , CeO₂ 的 E_{VB} 约为 2.54 eV 。图 12 为可见光下 CAAB 光催化降解 RhB 机理示意图。在可见光光照下, AgBr 受到激发,而 CeO₂ 由于带隙高不会被激发, AgBr 的 E_{CB} 高于 CeO₂ 的 E_{CB} 。根据能级跃迁规则, AgBr 上的 e^- 无法直接转移到 CeO₂ 的导带上,但由

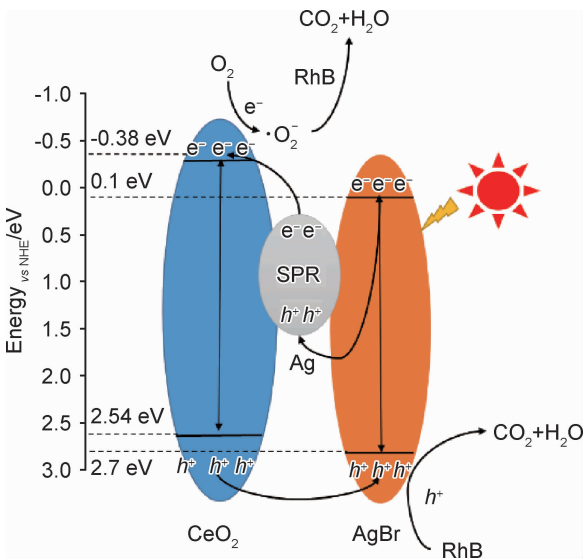


图 12 可见光下 CAAB 光催化降解 RhB 机理示意图

Fig. 12 Schematic illustration of photocatalytic degradation of RhB by CAAB under visible light

于复合材料中存在 Ag NPs, Ag NPs 在光照下会产生等离子共振效应。AgBr 的 e^- 会先转移到 Ag NPs 上,在等离子体能量的作用下,将 Ag NPs 上的 e^- 激发, e^- 跃迁到 CeO₂ 的导带上。AgBr 的 E_{CB} 低于 $O_2/\cdot O_2^-$ (-0.046 eV),因此是在 CeO₂ 的 CB 上将 O_2 反应形成 $\cdot O_2^-$ 。产生的 $\cdot O_2^-$ 与有机污染物氧化反应生成 CO_2 和 H_2O 。电子空穴(h^+)从 CeO₂ 的 VB 上转移到了 AgBr 的 VB 上,使得 AgBr 的 h^+ 能够将 RhB 氧化生成 CO_2 和 H_2O 。Ag NPs 作为 CeO₂ 与 AgBr 之间的光生电子与空穴的桥梁,形成 Z-scheme 型异质结结构可以有效提高光催化的效率,使得产生的光生载流子与电子空穴有效分离,降低二者的复合率。在一定程度上抑制了 AgBr 的光腐蚀,提高了复合材料催化性能的稳定性。

3 结论

- (1) CeO₂-Ag/AgBr 对于 RhB 有很好的降解效果。CAAB-3 在 80 min 内可以去除溶液中 94.84% 的 RhB,相较于单一的 CeO₂,降解速率提升了 22.3 倍。
- (2) 4 次循环实验后, CeO₂-Ag/AgBr 的降解效率从 94.84% 降至 88.55%,说明 CAAB 有着良好的重复使用性。利用自由基捕获实验证实,整个反应体系中主要是依靠生成的 $\cdot O_2^-$, $\cdot OH$ 以及 h^+ 对 RhB 实现降解。
- (3) CeO₂-Ag/AgBr 具有更好的催化活性,是由于 Ag NPs 等离子共振效应使其成为电子陷阱,引导光生电子的流向,并提升电子-空穴分离率,从而提升复合微球的光催化能力。

参考文献

[1] ONG W J, TAN L L, NG Y H, et al. Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄)-based photocatalysts for artificial photosynthesis and environmental remediation: are we a step closer to achieving sustainability[J]. Chemical Reviews, 2016, 116(12): 7159-7329.

[2] 郑小刚, 黄敏, 文静, 等. 金属 Ag 负载于 X 状 CeO₂ 的制备及可见光催化性能[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(4): 580-589.

ZHENG X G, HUANG M, WEN J, et al. Preparation and visible light catalytic performance of metal Ag loaded on X-shaped CeO₂ [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2018, 46(4): 580-589.

[3] MOON S C, MAMETSUKA H, TABATA S, et al. Photocatalytic production of hydrogen from water using TiO₂ and B/TiO₂ [J]. Catalysis Today, 2000, 58(2/3): 125-132.

[4] ZHOU W J, YIN Z Y, DU Y P, et al. Synthesis of few-layer MoS₂ nanosheet-coated TiO₂ nanobelt heterostructures for enhanced photocatalytic activities[J]. Small, 2013, 9(1): 140-147.

[5] LI M, LIU F Y, MA Z Y, et al. Different mechanisms for *E. coli* disinfection and BPA degradation by CeO₂-AgI under visible light

- irradiation[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 371: 750-758.
- [6] LI Q, GUO B D, YU J G, et al. Highly efficient visible-light-driven photocatalytic hydrogen production of CdS-cluster-decorated graphene nanosheets[J]. Journal of the American Chemical Society, 2011, 133(28): 10878-10884.
 - [7] WANG Z, YU R. Hollow micro/nanostructured ceria-based materials: synthetic strategies and versatile applications[J]. Advanced Materials, 2018, 31(38): 1-34.
 - [8] ZHANG J, MA Z. Flower-like $\text{Ag}_2\text{MoO}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ heterojunctions with enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2017, 71: 156-164.
 - [9] WEN X J, NIU C G, HUANG D W, et al. Study of the photocatalytic degradation pathway of norfloxacin and mineralization activity using a novel ternary $\text{Ag}/\text{AgCl}-\text{CeO}_2$ photocatalyst[J]. Journal of Catalysis, 2017, 355: 73-86.
 - [10] GROENEWOLT M, ANTONIETTI M. Synthesis of $\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ nanoparticles in mesoporous silica host matrices[J]. Advanced Materials, 2005, 17(14): 1789-1792.
 - [11] MONTINI T, MELCHIONNA M, MONAI M, et al. Fundamentals and catalytic applications of CeO_2 -based materials[J]. Chemical Reviews, 2016, 116(10): 5987-6041.
 - [12] ABDULLAH H, KHAN M R, PUDUKUDY M, et al. $\text{CeO}_2-\text{TiO}_2$ as a visible light active catalyst for the photoreduction of CO_2 to methanol[J]. Journal of Rare Earths, 2015, 33(11): 1155-1161.
 - [13] 郭莉, 张开来, 张鑫, 等. $\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 量子点修饰球形 Bi_2WO_6 及其光催化活性增强机制[J]. 材料工程, 2019, 47(11): 128-134.
 - GUO L, ZHANG K L, ZHANG X, et al. $\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ quantum dots decorated spherical Bi_2WO_6 photocatalyst and its enhanced photocatalytic activities mechanism[J]. Journal of Materials Engineering, 2019, 47(11): 128-134.
 - [14] 张相辉. La 掺杂改性 Bi_2WO_6 纳米材料的制备及其光催化性能[J]. 材料工程, 2018, 46(11): 57-62.
 - ZHANG X H. Preparation and photocatalytic properties of La doped Bi_2WO_6 nanomaterials[J]. Journal of Materials Engineering, 2018, 46(11): 57-62.
 - [15] 赵晓华, 魏崇, 苏帅, 等. $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{ZnO}$ @碳球三元异质结的合成及可见光催化性能[J]. 材料工程, 2019, 47(7): 76-83.
 - ZHAO X H, WEI C, SU S, et al. Synthesis and visible light photocatalytic performance of $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{ZnO}$ @carbon sphere ternary heterostructure[J]. Journal of Materials Engineering, 2019, 47(7): 76-83.
 - [16] PING Z, LIU Y, TIAN B, et al. Synthesis of core-shell structured CdS/CeO_2 and CdS/TiO_2 composites and comparison of their photocatalytic activities for the selective oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde[J]. Catalysis Today, 2016, 281: 181-188.
 - [17] LIU K, LI J, XU Y, et al. Synthesis of direct Z-scheme $\text{MnWO}_4/\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ photocatalyst with enhanced visible light photocatalytic activity[J]. Nano, 2017, 12(10): 121-130.
 - [18] YANG S, XU D, CHEN B, et al. *In-situ* synthesis of a plasmonic $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Ag}_2\text{O}$ heterostructures for degradation of ciprofloxacin[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 204: 602-610.
 - [19] WEI Z, DAI B, ZHU F, et al. A novel 3D plasmonic p-n heterojunction photocatalyst: Ag nanoparticles on flower-like $\text{p}-\text{Ag}_2\text{S}/\text{n}-\text{BiVO}_4$ and its excellent photocatalytic reduction and oxidation activities[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 229: 171-180.
 - [20] WEN X J, NIU C G, GUO H, et al. Photocatalytic degradation of levofloxacin by ternary $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{CeO}_2/\text{AgBr}$ photocatalyst under visible-light irradiation: degradation pathways, mineralization ability, and an accelerated interfacial charge transfer process study[J]. Journal of Catalysis, 2018, 358: 211-223.
 - [21] DAI Q, BAI S, LI H, et al. Template-free and non-hydrothermal synthesis of CeO_2 nanosheets *via* a facile aqueous-phase precipitation route with catalytic oxidation properties[J]. Crystal Engineering Communication, 2014, 16(42): 9817-9827.
 - [22] GUO H, NIU C G, WEN X J, et al. Construction of highly efficient and stable ternary $\text{AgBr}/\text{Ag}/\text{PbBiO}_2\text{Br}$ Z-scheme photocatalyst under visible light irradiation: performance and mechanism insight[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2017, 513: 852-865.
 - [23] YE L Q, LIU J Y, GONG C Q, et al. Two different roles of metallic Ag on $\text{Ag}/\text{AgX}/\text{BiOX}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) visible light photocatalysts: surface plasmon resonance and Z-scheme bridge[J]. ACS Catalysis, 2012, 2(8): 1677-1683.
 - [24] WETCHAKUN N, CHAIWICHAIN S, INCEESUNGVORN B, et al. $\text{BiVO}_4/\text{CeO}_2$ nanocomposites with high visible-light-induced photocatalytic activity[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2012, 4(7): 3718-3723.

基金项目:江苏省产业前瞻与共性关键技术-竞争项目资助(BE2018128)

收稿日期:2019-10-12;修订日期:2020-03-29

通讯作者:苏复(1977—),男,实验师,硕士,研究方向:催化材料、光催化降解,联系地址:江苏省南京市栖霞区文苑路一号南京师范大学化学与材料科学学院(210046),E-mail:07192@njnu.edu.cn

(本文责编:王 晶)