



## 活性炭负载纳米 Ag@AgCl 材料的 制备及其光催化性能

刘文胜, 成帆, 马运柱, 余强, 王依锴

(中南大学粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

**摘要:** 基于超声波辅助, 运用浸渍-沉淀-光致还原法制备了活性炭负载纳米 Ag@AgCl 材料。利用 XRD、XPS、TEM、SEM 及 EDS 对材料的结构与形貌进行了表征, 利用紫外可见漫反射光谱和光催化降解实验对材料的光催化特性进行了测试。结果表明: 活性炭负载纳米 Ag@AgCl 材料的物相由非晶态碳、氯化银及金属银组成, 其中 Ag@AgCl 的平均粒径为 80 nm; 经 100 min 光催化后, 活性炭负载纳米 Ag@AgCl 材料对 MO 的光催化降解率为 95%, 且循环降解过程中该材料具有一定的稳定性。

**关键词:** Ag@AgCl 材料; 活性炭; 光催化特性

**中图分类号:** TB34

**文献标志码:** A

## Synthesis and photocatalytic properties of nano-Ag@AgCl loaded activated carbon material

LIU Wen-sheng, CHENG Fan, MA Yun-zhu, YU Qiang, WANG Yi-kai

(State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** The deposition-precipitation-photoreduction method was used to prepare nano-Ag@AgCl loaded activated carbon material with the assistance of sonication. The structure and morphologies of the material were characterized by XRD, XPS, TEM, SEM and EDS, while the photocatalytic properties were characterized by UV-Vis-DRS and degradation of MO. The results show that the material is composed of amorphous carbon, silver chloride and metallic silver. The average diameter of Ag@AgCl nanoparticles is 80 nm. After photocatalytic for 100 min, the removal efficiency of Ag@AgCl-AC is 95%. And recycling test results show that Ag@AgCl-AC has relative stability.

**Key words:** Ag@AgCl material; activated carbon; photocatalytic properties

环境污染, 特别是有机物污染已对人类赖以生存的环境造成了极大的危害。为了人类社会的可持续发展, 研究者们围绕环境改善开展了大量的研究工作。在众多途径中, 半导体光催化有机物降解是一种行之有效的有效手段<sup>[1-3]</sup>。自从 1972 年 FUJISHIMA<sup>[1]</sup>发现了 TiO<sub>2</sub> 电极的光电催化现象后, 人们广泛地研究了基于 TiO<sub>2</sub> 的光催化材料。TiO<sub>2</sub> 用作光催化材料的优点是价格低廉、氧化还原性能强及的活性和稳定性相对较高

等<sup>[4]</sup>。然而, TiO<sub>2</sub> 本身也存在一些不足, 如带隙(3~3.2 eV)较宽, 因而并不适于可见光条件下降解使用<sup>[5]</sup>。尽管掺杂能够降低带隙, 但会引入可作为载流子复合的能级, 从而降低量子效率<sup>[6]</sup>。因此, 发展可见光响应的新型光催化材料迫在眉睫。

科学工作者们先后研究简单金属氧化物(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、WO<sub>3</sub>、SnO<sub>2</sub>、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等)<sup>[7]</sup>、多金属氧化物(Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>、BiVO<sub>4</sub>、CaBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、InVO<sub>4</sub> 等)<sup>[8]</sup>和固溶体(ZnO<sub>x</sub>-GaN<sub>1-x</sub>、

NaNbO<sub>3</sub>-AgNbO<sub>3</sub>、BiTa<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>O<sub>4</sub> 等)<sup>[9]</sup>以实现可见光响应。其中基于 Ag 表面等离基元共振效应(SPR)的 Ag@AgX(X=Cl, Br)纳米复合体可以显著改善可见光频段的响应,提高有机物降解效率<sup>[5]</sup>。同时,可以通过把催化剂负载在多孔载体上,提高吸附与降解速度,如将催化相负载到活性 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、分子筛及活性炭等上。MATOS 等<sup>[10]</sup>、HUANG 等<sup>[11]</sup>、JIA 等<sup>[12]</sup>和 LI 等<sup>[13]</sup>研究发现活性炭负载 TiO<sub>2</sub> 光催化材料相对单一的 TiO<sub>2</sub> 活性有所提高。然而,对于活性炭负载 Ag@AgX 材料的研究确鲜有报道。本文作者基于超声波辅助,利用沉淀-光还原法制备活性炭负载纳米 Ag@AgCl 材料,研究其光催化特性,分析其作用机理。

## 1 实验

### 1.1 材料的制备

在超声波辅助下,利用浸渍-沉淀-光还原法制备活性炭负载纳米 Ag@AgCl 材料。首先配置 Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>溶液并将其稀释至 50 mL;将活性炭粉(74 μm,分析纯,阿拉丁)经硝酸表面改性后与银氨溶液混合,在超声作用下搅拌浸渍;随后,在强烈搅拌、超声作用下将稀释的 NaCl 溶液(用量与 AgNO<sub>3</sub> 满足化学计量比)缓慢滴加至上述悬浮液中,滴加完毕维持搅拌 1 h;利用 300 W 的紫外-可见光照射还原出 Ag;离心、洗涤并干燥。

### 1.2 材料形貌与结构的表征

利用 X 射线衍射仪(3014-Z2 型)及 XPS(K-Alpha 1063 型)进行物相分析;材料的形貌利用扫描电镜(JSM-6360LV)及透射电镜(Tecnai G220 型)观察;利用带有积分球附件的紫外-可见分光光度计(岛津 UV2450 型)测试样品在 230~730 nm 范围的光吸收特性。

### 1.3 材料的光催化活性测定

在光催化反应器中,加入 200 mL 浓度为 25 mg/L MO 溶液并添加 5 mg/L 活性炭负载纳米 Ag@AgCl 材料。用氙灯(主波长 400~760 nm,滤光片于 420 nm 截止)悬挂于液面上方。待体系达到吸附平衡后开启光源,间隔取样利用紫外-可见分光光度计(岛津 UV2450 型)测量上清液的吸光度值。根据工作曲线将吸光度换

算成浓度值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 活性炭负载纳米 Ag@AgCl 材料的结构特征

#### 2.1.1 材料的形貌表征

采用 SEM 和 TEM 对样品的形貌结构进行表征。图 1(a)和(b)所示为产物不同处的 SEM 像,在图 1(a)上通过 EDS 对元素含量进行分析(在白色箭头所指处采集信号,其结果见图 2)。图中 A 处几乎无细颗粒覆盖,主要为 C 元素(见图 2(a)),其为裸露的活性炭基体;B 处有细颗粒覆盖,以 Ag 和 Cl 元素为主(见图 2(b)),其为纳米 Ag@AgCl 颗粒。图 1(c)所示为 B 处的放大图,图 1(d)所示为图 1(b)的局部放大图。从图 1(c)可以看出,Ag@AgCl 覆盖了活性炭的表面并产生了富集,这是由于加入沉淀剂时局部浓度过大所致;图 1(d)中 Ag@AgCl 则相间隔弥散地分布于活性炭表面。图 1(e)和(f)所示为与上述类似位置对应的 TEM 像。SEM 及 TEM 结果表明,在制备过程中存在不均匀现象,这导致了两种不同的局部形貌特征。经统计得知,Ag@AgCl 纳米粒子的平均粒径为 80 nm。

#### 2.1.2 材料的物相分析

图 3 所示为原料活性炭及活性炭负载纳米 Ag@AgCl 材料的 XRD 谱。其中活性炭的图谱为典型的非晶碳图谱,这是因为活性炭一般是由二维石墨烯微晶无序堆叠而成的非晶态结构;活性炭负载纳米 Ag@AgCl 材料的图谱则为非晶态碳的峰值与若干尖锐的衍射峰的叠加,尖锐的衍射峰分别归属于金属 Ag 和 AgCl 的相应晶面。X 射线衍射的结果表明,所制备材料的物相组成为原料活性炭、沉淀所得 AgCl 及后续光照还原出的金属 Ag。

为佐证 X 射线衍射得到的结论,对材料的表面化学状态进行 XPS 表征(Ag 3d),其结果如图 4 所示。银元素在 366.8 eV 和 372.8 eV 处的峰值归属于 Ag 3d 5/2 及 Ag 3d 3/2,这对应于 Ag<sup>+</sup>。367.7 eV 和 373.8 eV 处的峰值分别属于 Ag 3d 5/2 及 Ag 3d 3/2,这对应于金属 Ag。

#### 2.1.3 材料的形成机理

活性炭负载纳米 Ag@AgCl 材料的制备采用了超声辅助沉淀法,沉淀反应直接利用点滴设备向反应体系中滴加稀释的 NaCl 溶液。为提高催化活性物质

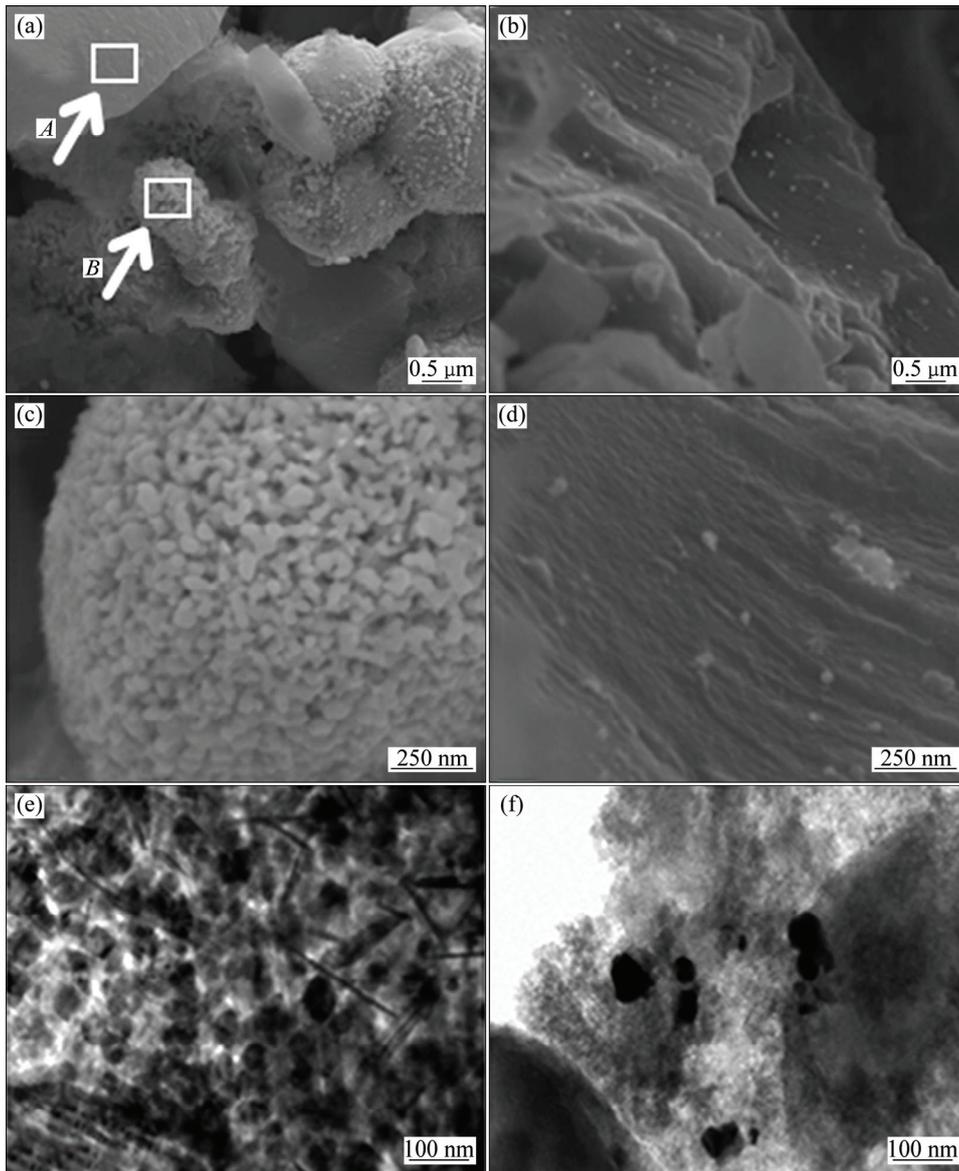


图1 材料的扫描电子显微像和透射电子显微像

Fig. 1 SEM and TEM images of as-product: (a), (b) SEM image of as-product at different surfaces; (c) Enlarged image of region B in Fig. (a); (d) Enlarged image of Fig. (b); (e), (f) TEM image of Figs. (c) and (d), respectively

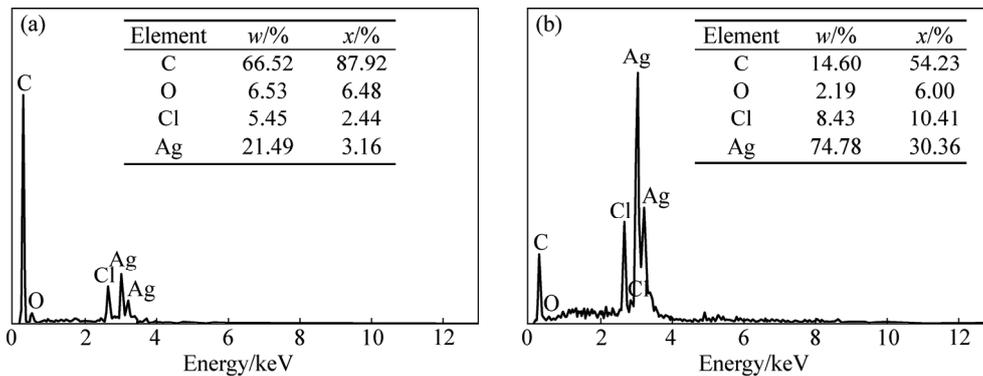


图2 图1(a)中区域A和B的EDS谱

Fig. 2 EDS spectra of regions A (a) and B (b) in Fig. 1(a)

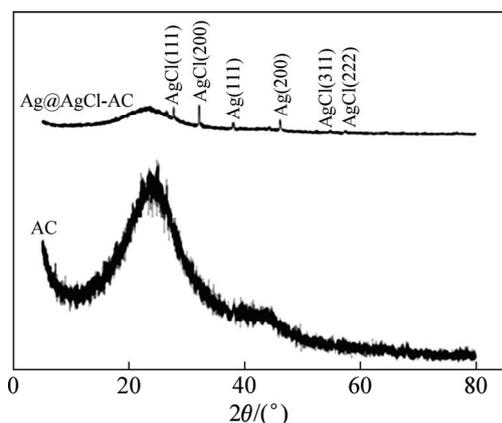


图 3 原料活性炭及活性炭负载纳米 Ag@AgCl 材料的 XRD 谱

Fig. 3 XRD patterns of raw activated carbon and Ag@AgCl-activated carbon photocatalyst

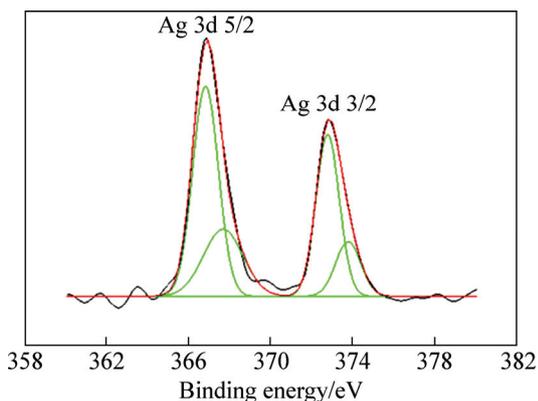


图 4 银元素 3d 态的 XPS 谱

Fig. 4 XPS patterns of Ag 3d state

Ag@AgCl 的沉积率, 对活性炭进行了硝酸氧化预处理, 目的是在其表面引入多种含氧基团<sup>[14]</sup>。引入的含氧基团如酚羟基、羧基及醌基等可以促进前驱物银离子或银铵络合离子在活性炭表面的静电吸附, 并由此提高沉积率; 沉淀过程中采用超声可以起到细化颗粒的作用<sup>[15]</sup>, 即沉淀形核过程中超声波可将晶核打碎成更小的晶核, 如图 5 所示。值得注意的是, 只有部分 AgCl 粒子是在活性炭表面原位生成的, 另一部分则是在溶液体相中生成, 并经历陈化过程后附着在活性炭或者原位生成的 AgCl 表面。这是由于除活性炭表面吸附的银铵络合离子外, 溶液中依然含有大量游离的前驱物, 当沉淀剂滴入反应器中时, 一部分能够扩散到活性炭表面发生原位反应, 另一部分则在传质途中与前驱物发生沉淀反应。

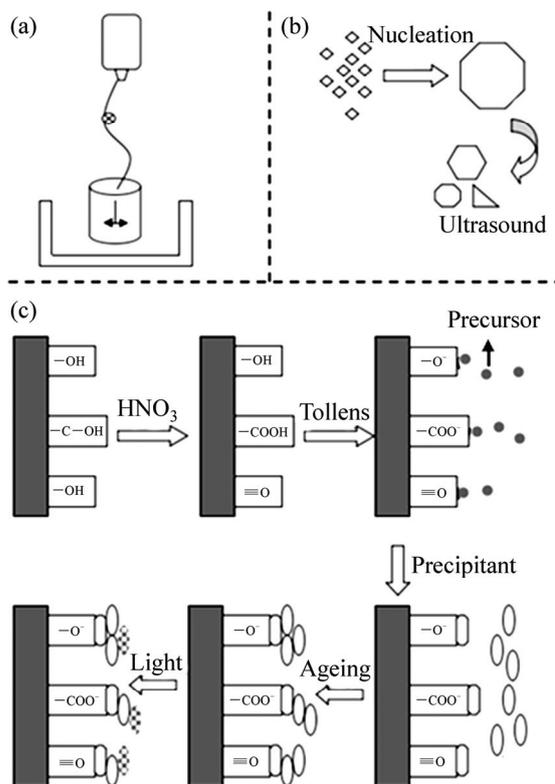


图 5 超声辅助浸渍-沉淀法制备活性炭负载 Ag@AgCl 材料的设备、超声波作用示意图及材料形成机理

Fig. 5 Facility for preparation of Ag@AgCl-activated carbon via deposition-precipitation method with assistance of ultrasound (a), illustration of effect of ultrasound (b) and formation mechanism of material (c)

## 2.2 活性炭负载纳米 Ag@AgCl 材料的光催化性能

### 2.2.1 材料的紫外-可见漫反射光谱

图 6 所示为活性炭负载纳米 Ag@AgCl 材料及单一 Ag@AgCl 材料的紫外-可见漫反射光谱 (Uv-Vis-DRS)。所有样品在约 380 nm 处都存在一个吸收限, 这是因为 AgCl 作为一种半导体, 其带隙约为 3.25 eV<sup>[16]</sup>, 只有大于此能量的光子能够被材料所吸收, 反映在光吸收曲线上则为小于相应波长才有较强的吸收。另外, 样品在可见光范围(420~730 nm)具有较强烈的吸收是由于金属 Ag 的表面等离子共振效应所致。紫外-可见漫反射光谱的结论表明: 所制备的活性炭负载纳米 Ag@AgCl 材料具有良好的可见光响应。

为解释上述光吸收特性中的吸收限, 利用 CASTEP 程序方法计算了 AgCl 的电子结构及粉末多晶光吸收曲线, 如图 7 所示。计算通过 Materials Studio 软件平台实现, 构建的 AgCl 晶体模型的晶格常数设

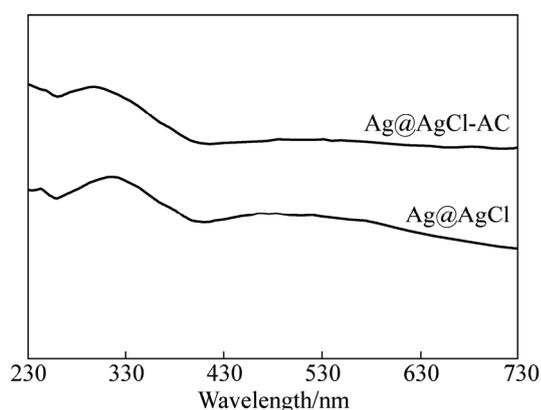


图 6 纯 Ag@AgCl 及活性炭负载纳米 Ag@AgCl 的紫外-可见漫反射光谱

Fig. 6 Diffuse reflectance spectra of pure Ag@AgCl and Ag@AgCl-activated carbon

置为  $5.47 \text{ \AA}$ ，计算前不进行几何优化，并采用广义梯度近似方法(GGA)。结果表明：AgCl 的直接带隙为  $3.05 \text{ eV}$ ，间接带隙为  $0.937 \text{ eV}$ ，其与实验值相差为 6%。且纯 AgCl 光吸收曲线的计算结果在可见光范围内吸收较弱，这也证实，Ag@AgCl 在可见光范围内强烈吸收是由于金属 Ag 的等离子体效应所致。

### 2.2.2 材料的光催化降解性能

活性炭负载纳米 Ag@AgCl 材料的活性测试在可见光下针对模型污染物 MO 进行，开启光照前使体系达到吸附平衡；为揭示活性炭的作用，在无添加催化剂、添加纯活性炭、添加 Ag@AgCl 与添加 Ag@AgCl-AC 在相同条件下测试。用  $c/c_0$  ( $c_0$  为 MO 的初始浓度， $c$  为时刻  $M$  的浓度) 对时间作图，其结果如图 8 所示。在 100 min 时间内，活性炭负载纳米 Ag@AgCl 材料对有机物的降解率为 95%；在 200 min 时间内，活性炭负载纳米 Ag@AgCl 材料对有机物的降解率为 100%，明显高于 Ag@AgCl 光催化剂的 75%。这是由于活性炭的存在使 Ag@AgCl 能够更加弥散分布，使得活性组分与有机物具有更大的接触面积。同时，活性炭的强吸附作用与 Ag@AgCl 的催化作用产生了协同增强效果，即活性炭可以将反应物分子富集在催化活性相周围，通过局部浓度的提高增加了反应速率。另外，如图 9 所示，对 Ag@AgCl-AC 降解 MO 进行了循环稳定性测试，在 3 次循环中，100 min 时的去除率分别为 95%、93% 及 90%，这表示所制备的催化剂具有相对好的稳定性。

### 2.2.3 材料的光催化机理

依据以往工作的异相催化传质及反应模型<sup>[17-18]</sup>，本文作者提出活性炭负载纳米 Ag@AgCl 材料的传质

及化学反应机理模型。依据时间序列，作用物发生了外扩散-内扩散-化学吸附-表面反应过程，产物发生了脱附-内扩散-外扩散过程。如图 10(a) 所示为体系经历的传质过程，作用物分子首先由体相扩散至大孔表面附近，然后由大孔表面沿介孔扩散至内表面附近；随后，作用物分子或者直接吸附至催化剂表面，或者

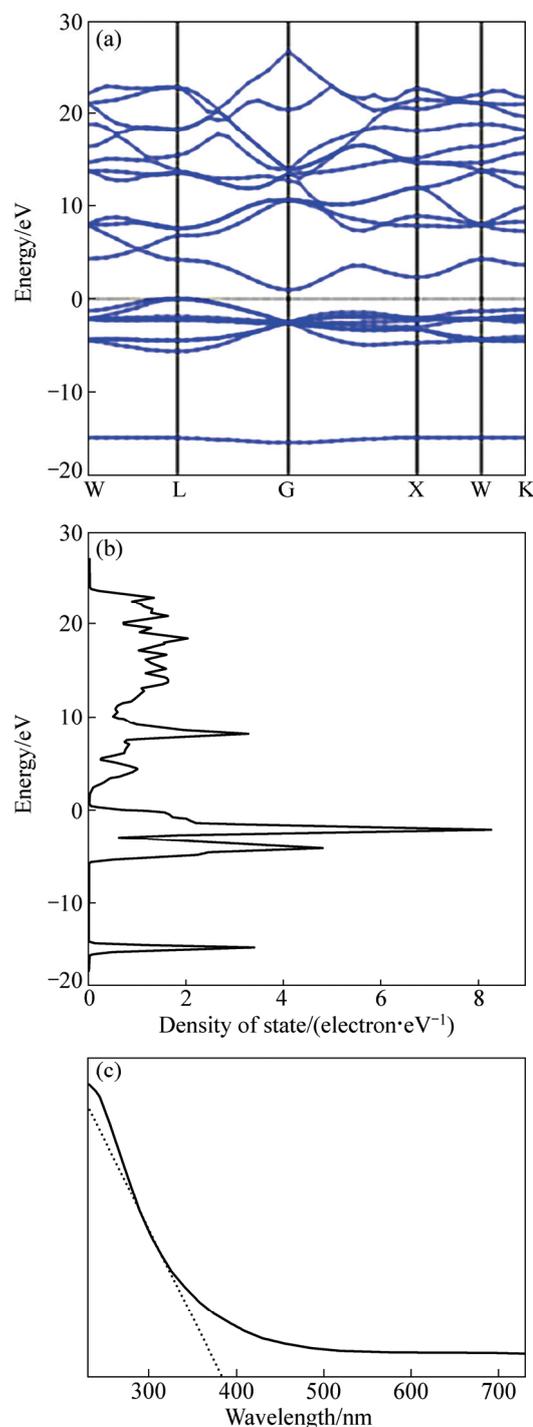


图 7 AgCl 电子结构的计算结果、总态密度及光吸收曲线的模拟结果

Fig. 7 Calculated band structure (a), TDOS (b) and simulated absorbance curve (c) of AgCl

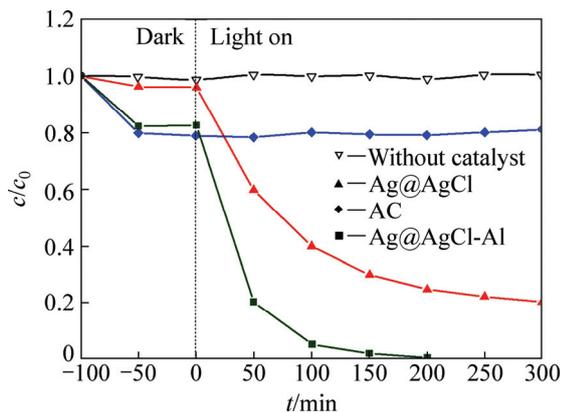


图 8 不同光催化降解 MO 的动力学曲线

Fig. 8 Kinetic curves for photocatalytic degradation of MO using different materials

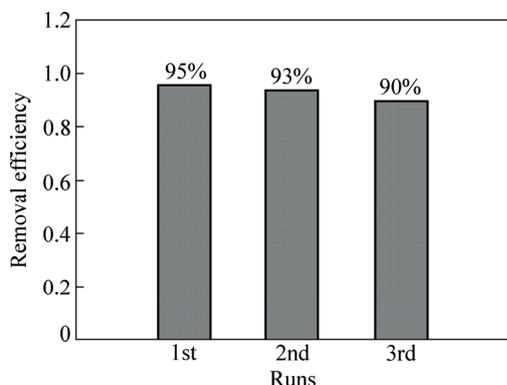


图 9 活性炭负载纳米 Ag@AgCl 材料光催化降解 MO 的循环稳定性测试

Fig. 9 Recycling test of degradation of MO by Ag@AgCl-activated carbon

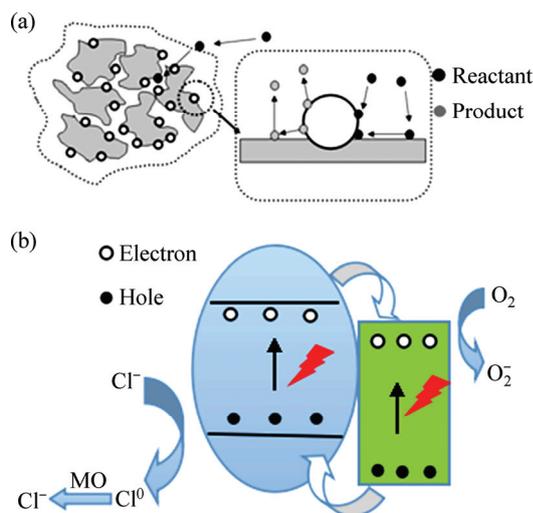


图 10 活性炭负载纳米 Ag@AgCl 材料光催化降解 MO 的传质机理及表面反应机理

Fig. 10 Mechanisms of mass transfer (a) and surface reaction (b) of degradation of MO by Ag@AgCl-activated carbon

吸附到载体活性炭表面, 吸附在活性炭表面的作用物分子会经历表面扩散到达邻近的催化剂粒子表面。图 10(b)所示为表面反应过程, 金属 Ag 粒子(右)在光照下发生表面等离子共振效应, 通过载流子注入机理, 空穴转移至 AgCl 颗粒(左); AgCl 作为半导体, 本身在光照下亦发生电子跃迁产生光生载流子, 其中空穴扩散至催化剂表面与 Cl<sup>-</sup>作用产生高氧化性的 Cl<sup>0</sup>, Cl<sup>0</sup>与 MO 分子作用将之氧化降解为次级产物, 电子扩散至金属 Ag(右)表面并与氧作用产生具有还原性的活性氧, 活性氧与 MO 的次级产物作用进一步降解; 表面反应的产物经历表面扩散至活性炭表面然后脱附或者从催化剂上直接脱附; 产物在后续的内扩散、外扩散过程与反应物的对应传质过程类似, 仅次序相反。

### 3 结论

1) 所制备的活性炭负载纳米 Ag@AgCl 材料物相组成为非晶态碳、AgCl 及金属 Ag, 其中 Ag@AgCl 的平均粒径为 80 nm, 多层覆盖活性炭表面或者间隔弥散分布于活性炭表面。

2) 活性炭负载纳米 Ag@AgCl 材料在 200 min 内对 MO 的降解率为 100%, 大于 Ag@AgCl 的相应值 75%, 且所制备的催化材料具有一定的稳定性。

3) 在活性炭负载纳米 Ag@AgCl 材料光催化降解 MO 过程中, 活性炭与 Ag@AgCl 产生协同作用, 即孔隙发达的活性炭吸附并富集目标降解物, Ag@AgCl 中 Ag 表面等离子体的共振效应亦可以增强催化降解效果。

### REFERENCES

- [1] FUJISHIMA A, HONDA K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. Nature, 1972, 238: 37-38.
- [2] TONG Hua, OUYANG Shun-xin, BI Ying-pu, UMEZAWA N, OSHIKIRI M, YE Jin-hua. Nano-photocatalytic materials: possibilities and challenges[J]. Advanced Materials, 2012, 24(2): 229-251.
- [3] HERNÁNDEZ-ALONSO M D, FRESNO F, SUÁREZ S, CORONADO J M. Development of alternative photocatalysts to TiO<sub>2</sub>: Challenges and opportunities[J]. Energy and Environmental Science, 2009, 2(12): 1231-1257.
- [4] LINIC S, CHRISTOPHER P, INGRAM D B. Plasmonic-metal nanostructures for efficient conversion of solar to chemical energy[J]. Nature Materials, 2011, 10(12): 911-921.
- [5] WANG Peng, HUANG Bai-biao, DAI Ying, WHANGBO M H.

- Plasmonic photocatalysts: Harvesting visible light with noble metal nanoparticles[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012, 14(28): 9813–9825.
- [6] LI Ying-ying, DING Yi. Porous AgCl/Ag nanocomposites with enhanced visible light photocatalytic properties[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(7): 3175–3179.
- [7] ZHU Ming-shan, CHEN Peng-lei, LIU Ming-hua. High-performance visible-light-driven plasmonic photocatalysts Ag/AgCl with controlled size and shape using graphene oxide as capping agent and catalyst promoter[J]. *Langmuir*, 2013, 29(29): 9259–9268.
- [8] GUO Jian-feng, MA Bo-wen, YIN An-yuan, FAN Kang-nian, DAI Wei-lin. Photodegradation of rhodamine B and 4-chlorophenol using plasmonic photocatalyst of Ag–AgI/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> magnetic nanoparticle under visible light irradiation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, 101(3): 580–586.
- [9] CHENG He-feng, HUANG Bai-biao, WANG Peng, WANG Ze-yan, LOU Zai-zhu, WANG Jun-peng, QIN Xiao-yan, ZHANG Xiao-yang, DAI Ying. In situ ion exchange synthesis of the novel Ag/AgBr/BiOBr hybrid with highly efficient decontamination of pollutants[J]. *Chem Commun*, 2011, 47(25): 7054–7056.
- [10] MATOS J, GARCIA A, CORDERO T, CHOVELON J M, FERRONATO C. Eco-friendly TiO<sub>2</sub>-AC photocatalyst for the selective photooxidation of 4-chlorophenol[J]. *Catalysis Letters*, 2009, 130(3/4): 568–574.
- [11] HUANG B, SAKA S. Photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> crystallite-activated carbon composites prepared in supercritical isopropanol for the decomposition of formaldehyde[J]. *Journal of Wood Science*, 2003, 49(1): 79–85.
- [12] JIA Bing-yu, DUAN Li-yan, MA Chuan-li, WANG Chun-ming. Characterization of TiO<sub>2</sub> loaded on activated carbon fibers and its photocatalytic reactivity[J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2007, 25(4): 553–557.
- [13] LI You-ji, CHEN Wei, LI Lei-yong. Effects of surface areas and adsorption strength on the photoactivity and decomposition kinetics of acid red 27 over TiO<sub>2</sub>-coated/activated carbon composites[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2011, 27(7): 1751–1756.
- [14] 刘文宏, 袁怀波, 吕建平. 不同温度下 HNO<sub>3</sub> 改性对活性炭吸附银的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2007, 17(4): 663–667.
- LIU Wen-hong, YUAN Huai-bo, LÜ Jian-ping. Effect of treating activated carbon with HNO<sub>3</sub> under different temperature on its adsorption ability for silver[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2007, 17(4): 663–667.
- [15] 陈雪梅, 陈彩凤, 陈志刚. 超声沉淀法制备纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉体[J]. *中国有色金属学报*, 2003, 13(1): 122–126.
- CHEN Xue-mei, CHEN Cai-feng, CHEN Zhi-gang. Preparation of nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder using ultrasound assisted precipitation method[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2003, 13(1): 122–126.
- [16] GLAUS S, CALZAFERRI G. The band structures of the silver halides AgF, AgCl, and AgBr: A comparative study[J]. *Photochemical and Photobiological Sciences*, 2003, 2(4): 398–401.
- [17] 王桂茹. 催化剂与催化作用[M]. 大连: 大连理工大学出版社, 2007.
- WANG Gui-ru. *Catalyst and catalysis*[M]. Dalian: Dalian Science and Technology University Press, 2007.
- [18] XU Hui, LI Hua-ming, XIA Jie-xiang, YIN Sheng, LUO Zhi-jun, LIU Ling, XU Li. One-pot synthesis of visible-light-driven plasmonic photocatalyst Ag/AgCl in ionic liquid[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2010, 3(1): 22–29.

(编辑 李艳红)