

Ag@AgBr/Bi₂Fe₄O₉的制备及光催化性能的研究



何超¹, 方鑫慧¹, 侯悦¹, 次立杰^{1,*}, 李梓毓^{2,*}

¹石家庄学院化工学院河北省石家庄市低碳能源材料重点实验室, 河北石家庄 050035

²华北理工大学化工学院, 河北唐山 063210

摘要: 本文利用水热法和原位沉积—光致还原法合成不同修饰量的 Ag@AgBr/Bi₂Fe₄O₉ 复合光催化剂, 利用 SEM 等仪器对催化剂的表面形貌进行了表征, 发现该复合光催化剂中二者贴合紧密, 具有较大的接触面积, 可以有效地增加反应效率; 我们利用对亚甲基蓝 (MB) 溶液的降解效率来分析催化剂的光催化活性。结果表明, 当 Ag@AgBr 的负载量为 20% 时, Ag@AgBr/Bi₂Fe₄O₉ 在可见光下 2.5 h 内对亚甲基蓝溶液的降解效率可高达 91.61%。20% Ag@AgBr/Bi₂Fe₄O₉ 的降解率比 Ag@AgBr 提升了 2.98 倍, 比 Bi₂Fe₄O₉ 提升了 7.85 倍。之后我们对修适量为 20% 的复合光催化剂进行循环实验, 发现其降解效果并没有显著下降。具有较优的稳定性; 对该复合光催化剂进行淬灭实验, 结果表明, 用该复合光催化剂降解主要的反应物质是 OH; 现在光催化降解仍有一定的局限性, 但是复合光催化剂的出现扩大了卓越性能光催化剂的选择范围, 具有潜在的发展空间, 对于国内外矿产资源合理开采利用和解决能源、环境问题具有重要意义, 值得我们深入探索。

关键词: Ag@AgBr/Bi₂Fe₄O₉; 复合光催化剂; 光催化降解; 水热法

DOI: 10.57237/j.cse.2023.02.002

Preparation of Ag@AgBr/Bi₂Fe₄O₉ and Study of Photocatalytic Performance

He Chao¹, Fang Xinhui¹, Hou Yue¹, Ci Lijie^{1,*}, Li Ziyu^{2,*}

¹School of Chemical Engineering, Key Laboratory of Low-carbon Energy Materials, Shijiazhuang University, Shijiazhuang 050035, China

²School of Chemical Engineering, North China University of Science and Technology, Tangshan 063210, China

Abstract: In this paper, the Ag@AgBr/Bi₂Fe₄O₉ composite photocatalyst with different modified amounts was synthesized by hydrothermal method and in situ deposition-photoreduction method, and the surface morphology of the catalyst was characterized by SEM and other instruments, and it was found that the two composite photocatalysts were closely bonded and had a large contact area, which could effectively increase the reaction efficiency. We used the degradation efficiency of methylene blue (MB) solutions to analyze the photocatalytic activity of the catalyst. The results show that when the loading of Ag@AgBr is 20%, the degradation efficiency of Ag@AgBr/Bi₂Fe₄O₉ on

基金项目: 河北省自然科学基金青年基金 (B2021106003); 河北省高等学校青年拔尖人才计划项目 (BJ2021097).

*通信作者: 次立杰, cilijie@163.com, 李梓毓, 1052392189@qq.com

收稿日期: 2023-05-23; 接受日期: 2023-06-25; 在线出版日期: 2023-06-29

<http://www.chemscieng.com>

methylene blue solution within 2.5 h under visible light can be as high as 91.61%. The degradation rate of 20% Ag@AgBr/Bi₂Fe₄O₉ was 2.98 times higher than Ag@AgBr and 7.85 times higher than that of Bi₂Fe₄O₉. After that, we carried out cycling experiments on the composite photocatalyst with an appropriate amount of 20%, and found that its degradation effect did not decrease significantly. It has better stable performance; The quenching experiment of the composite photocatalyst showed that the main reaction substances degraded by the composite photocatalyst were ·OH; At present, photocatalytic degradation still has certain limitations, but the emergence of composite photocatalysts has expanded the selection range of photocatalysts with excellent performance, has potential development space, and is of great significance for the rational exploitation and utilization of mineral resources at home and abroad and solving energy and environmental problems, which is worthy of our in-depth exploration.

Keywords: Ag@AgBr/Bi₂Fe₄O₉; Coupled Photocatalyst; Photocatalytic Degradation; Hydrothermal Method

1 引言

1.1 光催化研究背景

随着科技的不断进步和发展,环境污染问题随世界经济的迅速发展不断加重,安全有效地解决环境污染问题迫在眉睫[1]。光催化、光化学以及光催化化学成为化学界研究人数最多、产物层出的一个领域。日本学者 Honda 和 Fujishima [2]在 1972 年就开始使用 TiO₂ 半导体进行光催化反应以达到分解水的目的。五年后, Bard 和 Frank [3]在利用 TiO₂ 进行光催化反应的过程中发现 CN⁻可以被氧化为 OCN⁻,步入了通过光催化技术进行污染物处理的新征程。在世界环境污染的治理过程中,光催化降解技术的能量消耗少,反应要求不高,反应结束后只会产出 H₂O 和 CO₂,更加清洁环保,无污染,这是它与其他传统治理污染的技术(例如:处理污水的过滤法、离心分离法;处理空气污染的控制燃料燃烧法)相比独有的优势,因此它具有更广阔的应用前景[4]。经过对催化剂的改性研究深入之后,使得光催化剂利用太阳能的能力有所提升,可以有效地改善世界能源问题紧迫的现状。

这么多研究人员选择 TiO₂ 作为催化剂的原因是其光催化降解性能强、稳定性良好、无毒、无味、价格低的亮点[1]。但是 TiO₂ 的宽带隙(3.2 eV)使它对可见光响应不够敏锐,只能吸收紫外光部分,而可见光占太阳光谱能量分布的 43%,紫外光仅占 3%-5%,这对光催化的实际应用有很大的影响[5, 6]。因此为了有效地利用太阳光,需要寻找对可见光具有强吸收能力的新材料。

近年来,由于铋基光催化剂的带隙窄,对可见光

响应灵敏,使得光生电子-空穴复合的概率大大降低,一些含铋材料的光催化剂备受研究人员的喜爱,学者们逐渐开始对这种光催化剂进行深入研究。研究人员发现铁酸铋是对可见光响应较好的一种光催化剂,化学稳定性高,带隙小(~2.1 eV) [7]。优异的气敏材料 Bi₂Fe₄O₉因为顺磁性和带隙小的特点,对可见光响应灵敏,是比 TiO₂ 更优秀的材料,在各个领域的发展势头良好。目前, Bi₂Fe₄O₉是一种重要的功能性材料,引起了行业内外许多科研人员的关注。

近年来,光催化材料表面等离子体共振(SPR)效应,掀起了广大学者的研究与探索的热潮。这种光催化材料为了使其对可见光响应灵敏进而提升其光催化性能,通过改变贵金属纳米颗粒的粒径尺寸、表面形貌等条件提高其 SPR 效应,使光生电子-空穴实现有效地分离[8]。Ag@AgX(X=Cl、Br、I)的活性很高,但是稳定性不强,所以选择与其他半导体物质复合增加其稳定性,有效提高其光催化性能[2]。

Ag 负载在 AgX(X=Cl、Br、I)上可用于改善半导体的缺陷并受到广泛关注[8]。Ag@AgX 光催化剂克服了 TiO₂ 利用太阳光效率太低的问题,Ag@AgX(X=Cl、Br、I)高度分散在载体半导体表面,可以通过促进氧化还原反应,有效控制光生载流子的分离效率。Li 等人[9]合成了 Ag/AgCl-Bi₂MoO₆ 体系,银纳米粒子增强了对光的吸收,从而提高了整个系统在可见光下的响应效率。基于此,Ag@AgX(X=Cl、Br、I)改性 Bi₂MoO₆ 可以有效提高光催化性能。

1.2 Ag@AgBr 半导体材料的研究现状

1.2.1 Ag@AgBr 基本性质

AgBr 的光催化降解效率很高,但是 AgBr 分子在可见光下稳定性差,不能以 AgBr 形式存在[10]。单质 Ag 的导电性能极佳,在 Ag@AgBr 复合物中,光生电子与空穴发生复合的概率极小,是因为 Ag 与 AgBr 的接触面积较大,贴合非常紧密,从而使 Ag@AgBr 的稳定性能良好。Ag@AgBr 的复合催化剂中,AgBr 和其他半导体会形成异质结构,使得光生电子与空穴分离率大大提高[11]。

1.2.2 Ag@AgBr 制备方法

通过光还原法[12]将表面 AgBr 还原成 Ag⁰,具体过程如下:

在小烧杯中称取一定量的 AgNO₃ 和一定量的十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) (量是按比例算出的)用蒸馏水溶解后,为了使光照更加均匀注意搅拌的同时要用氘灯光源照射 30 min,结束后静置,出现明显分层现象后将上层液体缓慢倒出,留下沉淀,再使用蒸馏水和无水乙醇把沉淀分别洗涤数次,每次洗涤完静置分层后再倒出上层液体,把杂质清除,将洗涤好的沉淀放到烘箱中,在反应温度 80 ℃ 条件下进行 4 h 反应,即可得到 Ag@AgBr。

1.2.3 Ag@AgBr 改性研究进展

(1)Ag/AgBr/Bi₂MoO₆ 复合材料

黄建舒等[13]采用溶剂热—原位沉积—光致还原法制备了具有良好的可见光催化降解性能的 Ag/AgBr/Bi₂MoO₆, AgBr 在 Bi₂MoO₆ 表面原位沉积, Ag 由 AgBr 光还原衍生而来。Ag/AgBr/Bi₂MoO₆ 对 RhB 优异的光降解速率归因于 Z 型异质结中光生载流子的有效分离和电荷转移。由文献可知,30%—Ag /AgBr/Bi₂MoO₆ 的光催化降解效率最高,45 min 内降解率为 97%,降解速率是纯 Bi₂MoO₆ 的 6.4 倍,稳定性良好,可回收利用并重复使用。Z 型异质结电荷转移机制有利于光生载流子的有效分离。因此,Ag 作为电子传输介质促进了分离,AgBr 和 Bi₂MoO₆ 的协同作用促进了异质结表面氧化还原反应的发生,是提高异质结光催化性能的主要因素。

(2)Ag/AgBr/g-C₃N₄ 复合材料

刘峰[14]通过固相法制备出了 g-C₃N₄ 纳米片,在硝酸银和 g-C₃N₄ 溶液中加入 PVP 和 CTAB,利用醇

热法合成出了 Ag/AgBr/g-C₃N₄ 复合材料。Ag/AgBr/g-C₃N₄ 催化降解 MO 实验表明,与 Ag/AgBr 复合材料和 g-C₃N₄ 纳米片比较而言,Ag/AgBr/g-C₃N₄ 光催化活性更高效。从循环实验显示中,Ag/AgBr/g-C₃N₄ 复合材料稳定性优异。

1.3 Bi₂Fe₄O₉ 半导体材料的研究现状

Bi₂Fe₄O₉ 材料是铋系光催化剂的一种,属于一种反铁磁材料。优良的气敏材料 Bi₂Fe₄O₉ 具有极强的研究意义,是因为它具有带隙小,对可见光反应灵敏,且在常温下表现出顺磁性等优势[15],但其光生电子—空穴的复合率很高,需要通过复合来规避其缺陷。早在 1964 年, Koizumi 等人[1]已经用传统的高温固相法合成了 Bi₂Fe₄O₉ 粉体,但他的方法复杂,条件要求苛刻,损耗较大,得到的晶体形貌不佳,纯度不高,团聚现象严重。最近,学者们通过熔盐法和模板溶胶-凝胶法制备出了两种不同形貌的单晶 Bi₂Fe₄O₉,但这些合成方法要求的条件仍然复杂苛刻[5]。与其它化学法相比,水热法合成法具有反应温度低,产物纯度高、分散性好、结晶度好和晶型易于控制等优点。表明了 Bi₂Fe₄O₉ 具备成为高活性光催化剂的潜力[16]。

1.3.1 Bi₂Fe₄O₉ 的结构与性质

由文献可知,铁酸铋晶体结构的变化对光催化性能有很大程度的影响[17]。近年,随着科学技术的快速发展和研究人员的不断探索,通过改变铁酸铋的晶体结构和形貌表征来提升光催化降解能力的方法日新月异,成为了研究的热门项目[18]。Bi₂Fe₄O₉ 是一个多频带半导体,为莫来石结构,属于正交晶型,中心对称,空间群为 Pbam 群,晶格参数分别为 a=7.965 Å, b=8.440 Å, c=5.944 Å, 基本结构单元由 FeO₄、FeO₆ 和 BiO₄ 组成[11]。Bi₂Fe₄O₉ 晶体的光催化性能随其晶体尺寸的改变而发生变化,如果晶体粒径变小的话,光生电子—空穴的分离越显著,有效地促进了 Bi₂Fe₄O₉ 的光生电子和空穴分离,使光催化性能有所提升[19]。

1.3.2 Bi₂Fe₄O₉ 的改性研究

(1)Bi₂Fe₄O₉/石墨烯复合材料

刘依[3]用硝酸铁、硝酸铋和氧化石墨烯,利用水热合成法制备出了微米片状形貌的 Bi₂Fe₄O₉/石墨烯复合材料,在碱性水热条件下,氧化石墨烯被还原成石墨烯。通过一系列的表征和实验数据分析可知,适

量的石墨烯负载量使得 Bi₂Fe₄O₉/石墨烯复合光催化剂的光生电子-空穴实现了有效地分离, 对太阳光中的可见光响应更加灵敏, 对甲基紫溶液的预吸附量显著提升, Bi₂Fe₄O₉/石墨烯复合光催化材料的催化降解效率被显著提升。

(2)Bi₂Fe₄O₉/BiOCl 复合材料

陈可来等[7]在一定水热条件下合成出了不同质量百分比的 Bi₂Fe₄O₉/BiOCl 复合材料, 通过 XRD、Ft-IR 和 UV-VisDRS 等手段对其进行了表征, 经过分析发现, 半导体的复合充分利用了二者的优点, 进一步提高了光催化降解性能。与单一催化剂 Bi₂Fe₄O₉ 和 BiOCl 相比, Bi₂Fe₄O₉/BiOCl 对罗丹明 B 的光催化降解效率显著提升。

1.4 课题的提出及研究内容的简介

预先对单一催化剂 Ag@AgBr、Bi₂Fe₄O₉ 分析研究, 提出了 Ag@AgBr/Bi₂Fe₄O₉ 的制备及光催化性能研究

的课题。本文利用原位沉积-光致还原法在 Bi₂Fe₄O₉ 表面负载上 Ag@AgBr, 单一催化剂 Ag@AgBr、Bi₂Fe₄O₉ 的复合能让光生电子和空穴实现有效地分离, 同时有利于 Ag@AgBr/Bi₂Fe₄O₉ 复合光催化剂降解亚甲基蓝性能的增强。为了进一步提高复合光催化剂的降解性能, 通过改变 Ag@AgBr 和 Bi₂Fe₄O₉ 的复合比来寻找最佳负载量, 扩大了高效性能光催化剂的选择范围, 对中国矿产资源充分开发利用以及解决能源、环境问题具有重要意义, 值得我们深入研究。

2 实验内容

2.1 实验试剂与仪器

2.1.1 实验试剂

主要实验试剂如表 1 所示。

表 1 试剂的级别和生产厂家

名称	级别	生产厂家
五水硝酸铋 (Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O)	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
九水硝酸铁 (Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O)	分析纯	天津永大化学试剂开发中心
硝酸 (HNO ₃)	分析纯	成都市科隆化学品有限公司
氢氧化钾 (KOH)	分析纯	天津市大茂化学试剂厂
无水乙醇 (C ₂ H ₅ OH)	分析纯	天津市化学试剂三厂
硝酸银 (AgNO ₃)	分析纯	天津市科密欧化学试剂开发中心
十六烷基三甲基溴化铵 (C ₁₉ H ₄₂ BrN)	分析纯	天津市光复精细化工研究所
亚甲基蓝 (C ₁₆ H ₁₈ CIN ₃ S·3H ₂ O)	分析纯	天津博迪化工股份有限公司
异丙醇 ((CH ₃) ₂ CHOH)	分析纯	天津市致远化学试剂有限公司
乙二胺四乙酸二钠 (C ₁₀ H ₁₄ N ₂ O ₈ Na ₂ ·2H ₂ O)	分析纯	天津市永大化学试剂有限公司
对苯醌 (C ₆ H ₄ O ₂)	分析纯	上海麦克林生化有限公司

2.1.2 实验仪器

主要实验仪器如表 2 所示。

表 2 仪器的型号和生产厂家

名称	型号	生产厂家
电子天平	GL20048	上海佑科仪器仪表有限公司
数显恒温磁力搅拌器	SCJ	常熟市金坛区环宇科技仪器厂
电热恒温烘干箱	KSL-1400-A3	合肥科晶材料技术有限公司
可见分光光度计	TU-1950	北京普析通用仪器有限公司
高速台式离心机	H1650-W	湖南湘仪实验室仪器开发有限公司
氘灯光源	CEL-HXF300/CEL-HXUV300	北京中教金源科技有限公司

2.2 催化剂的制备

2.2.1 Bi₂Fe₄O₉ 的制备

水热法是用蒸馏水溶解药品后，置于高温高压反应釜中，密封好后升温加热，通过粉体在此反应过程中重新结晶的方法来合成晶体。此方法合成出的粉体有晶型完好、粒度小、分布均匀的特点，此方法操作简单，要求不苛刻，但能制备出多种形貌的产物。在水热反应中参与反应的前驱物大多不溶于水或难溶于水，需要使用矿化剂（例如 KOH、NaOH）来加速助溶。采用水热合成法制备 Bi₂Fe₄O₉ 粉末，具体合成工艺过程描述如下：

- (1) 按照摩尔比 1:1 称量 4.85 g Bi(NO₃)₃ 5H₂O 和 4.04 g Fe(NO₃)₃ 9H₂O，加入到 13 mL 超纯水与 2 mL HNO₃ 的混合溶液中，搅拌 30 min。
- (2) 量取 75 mL 8.0 M 的 KOH 溶液缓慢添加到上述溶液中。
- (3) 将混合后的溶液加入到 100 mL 高温高压反应釜内衬中，密封后放入烘箱，在反应温度为 200 °C 条件下进行 24 h 反应。
- (4) 时间到后从烘箱中取出高温高压反应釜，冷却至室温后才能打开反应釜，将反应完成的液体缓慢倒出，静置分层后用蒸馏水将沉淀洗涤出多余的杂质，再用无水乙醇洗涤干净，洗涤过程反复数次。
- (5) 放到烘箱中，在反应温度为 60 °C 的条件下反应 24 h，制备出 Bi₂Fe₄O₉ 粉体。

2.2.2 Ag@AgBr/Bi₂Fe₄O₉ 复合光催化剂的制备

- (1) 量取 30 mL 蒸馏水，称取 2 g 的 Bi₂Fe₄O₉ 置于小烧杯中搅拌均匀。
- (2) 称取按照复合比例算出的 AgNO₃ 和 CTAB 倒入上述小烧杯中充分溶解。
- (3) 利用光致还原法，将上述溶液放到磁力搅拌器上边搅拌边用氙灯光源照射 30 min。
- (4) 将上层液体倒掉，留下沉淀，用蒸馏水多洗几次，把杂质清除，再用无水乙醇洗涤多次，无水乙醇易蒸发便于烘干。
- (5) 放到烘箱中，在反应温度 80 °C 条件下反应 4 h，制备出 Ag@AgBr/Bi₂Fe₄O₉ 复合光催化剂。

通过改变 Ag@AgBr 的负载量，制备出不同修饰量（10%、15%、20%、25%、30%）的 Ag@AgBr/Bi₂Fe₄O₉。

2.3 活性测试

将 Ag@AgBr/Bi₂Fe₄O₉ 产物进行降解亚甲基蓝溶液（MB）实验，通过比较实验数据找到降解率最强复合物的质量比，进而可知 Ag@AgBr/Bi₂Fe₄O₉ 中 Ag@AgBr 的最佳负载量，详细方法如下：

- (1) 在烧杯中加入 100 mL 0.01 g/L 的亚甲基蓝溶液，用取样器取 3 mL 亚甲基蓝溶液置于离心管内。
- (2) 在天平上称量出 0.1 g Ag@AgBr/Bi₂Fe₄O₉ 复合光催化剂加入到上述亚甲基蓝溶液中，加入磁子，在磁力搅拌器上边搅拌边进行 30 min 的暗反应，反应完成后用取样器取 3 mL 上清液于离心管内。在氙灯光源光照条件下继续搅拌，每隔 15 min 取一次样。
- (3) 将离心管对称放入离心机内，在 10000 r/min 下离心十分钟。用取样器避开沉淀吸出上层清液，根据测得的吸光度计算出降解率，做出数据图。

所有催化剂的活性测试步骤与此一致。

3 光催化剂的结构形貌

3.1 SEM 分析

如图 1 所示，(a) 为铁酸铋的 SEM 图像，从图像中可以清晰地看到 Bi₂Fe₄O₉ 具有类球形特征，形状近似一致，表面光洁，有的部分出现了团聚，分散性并不是很好，没有过于突出的晶体缺陷。(b) 为 Ag@AgBr，样品呈分散性排列的胶体球，大小不一，形状规则。(c) 和 (d) 是合成的 Ag@AgBr/Bi₂Fe₄O₉ 复合光催化剂，Ag@AgBr 呈小颗粒的形貌，分散在类球形的 Bi₂Fe₄O₉ 的表面，紧密贴合，形成了较大的接触面积，使得光生电子-空穴能够更加有效地分离。(a) 和 (c)、(d) 的对比我们可以看出，Ag@AgBr 的加入并没有改变 Bi₂Fe₄O₉ 最初的形貌，说明 Bi₂Fe₄O₉ 的稳定性较好，不易受外界影响。

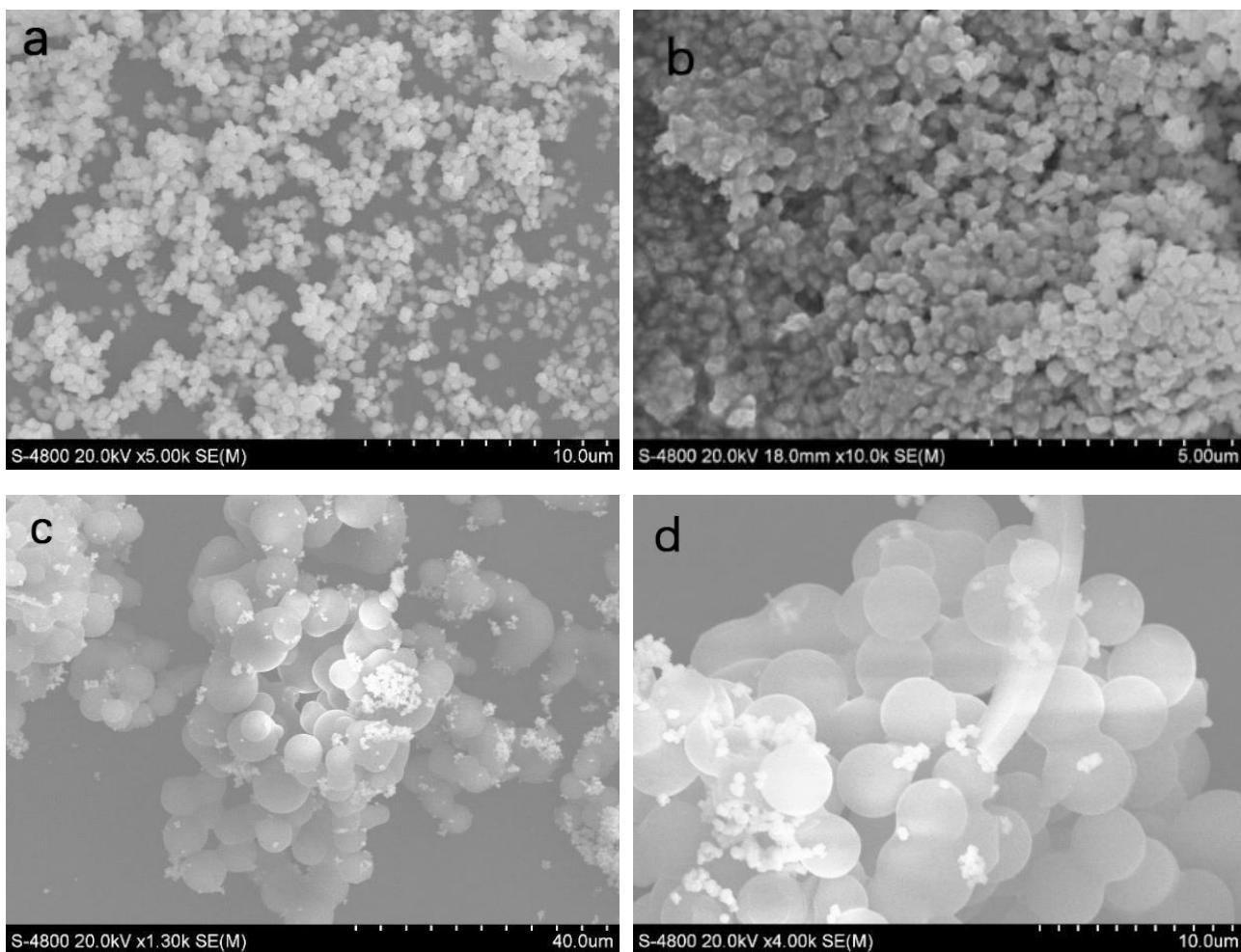


图 1(a)为 Bi₂Fe₄O₉ 的 SEM 图像; (b) 为 Ag@AgBr 的 SEM 图像; (c) 和 (d) 为 Ag@AgBr/Bi₂Fe₄O₉ 复合材料的 SEM 图像

3.2 光催化活性分析

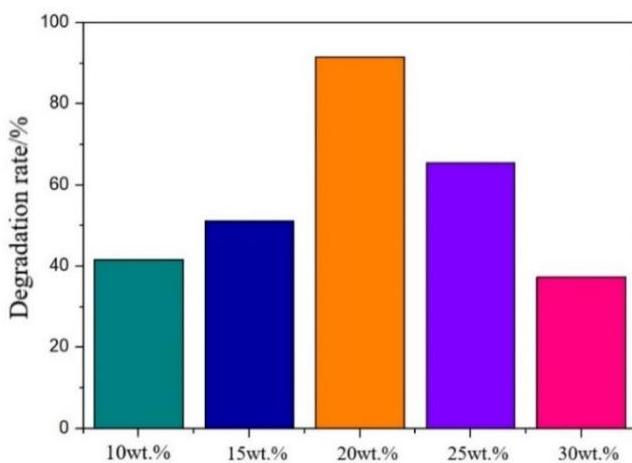


图 2 不同 Ag@AgBr 修饰量的光催化降解率

如图 2 所示, 为不同 Ag@AgBr 负载量的 Ag@AgBr/Bi₂Fe₄O₉ 对亚甲基蓝的降解效率图, 通过

这个实验数据的对比可以明显观察到 Ag@AgBr/Bi₂Fe₄O₉ 中 Ag@AgBr 与 Bi₂Fe₄O₉ 的最佳复合比。Ag@AgBr 对 Bi₂Fe₄O₉ 的修饰量分别为 10%、15%、20%、25%、30% 时的降解率分别为 41.66%、51.2%、91.61%、65.42%、37.36%。由此得出结论, 随着 Ag@AgBr 与 Bi₂Fe₄O₉ 复合比的提高, Ag@AgBr/Bi₂Fe₄O₉ 对亚甲基蓝的降解效率会随之提升, 出现此情况是因为 Ag@AgBr 的负载使 Ag@AgBr/Bi₂Fe₄O₉ 中的光生电子和空穴的复合率大大降低。但当 Ag@AgBr 负载量超过 20% 时, 降解效率表现出下降的倾向, 这可能是因为随着 Ag@AgBr 负载量的提高, Ag@AgBr 与 Bi₂Fe₄O₉ 的表面, 紧密不够贴合, Ag@AgBr/Bi₂Fe₄O₉ 表面参差不齐, 使光生电子和空穴实现分离的可能性极大地降低, 从而使 Ag@AgBr/Bi₂Fe₄O₉ 光催化降解效率变弱。由以上数据可知, 20 wt.% Ag@AgBr/Bi₂Fe₄O₉ 复合光催化剂对亚甲基蓝的降解率最高。

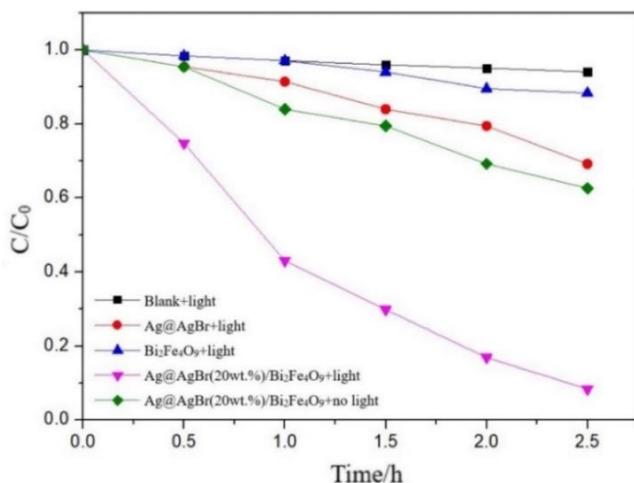


图 3 不同条件下光催化降解 MB 的对照实验

如图 3 所示, 为催化剂在不同条件下的降解对照试验, 是以亚甲基蓝 (MB) 作为目标降解物, 用氙灯光源模拟太阳光。从图中五条线的斜率可以看出 $\text{Ag}@\text{AgBr}/\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 复合光催化剂在光照条件下比黑暗条件下, 光催化降解活性更强。从图中可以看出, 相同条件下单一催化剂 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 、 $\text{Ag}@\text{AgBr}$ 和一个复合体 $\text{Ag}@\text{AgBr}/\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 的降解效率, 通过比较可知单一催化剂 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 、 $\text{Ag}@\text{AgBr}$ 对亚甲基蓝的降解率比较低, 特别是 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, 但当单一催化剂 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 、 $\text{Ag}@\text{AgBr}$ 复合成 20% $\text{Ag}@\text{AgBr}/\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 后, 降解亚甲基蓝的效率远远高于单一催化剂 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 、 $\text{Ag}@\text{AgBr}$ 。

3.3 光催化稳定性分析

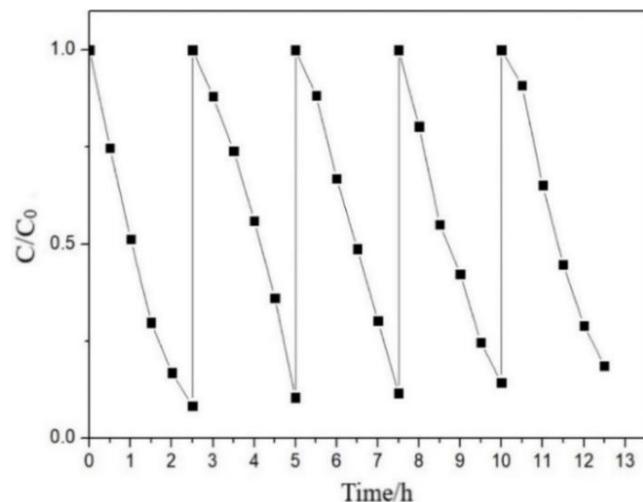
图 4 20% $\text{Ag}@\text{AgBr}/\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 在可见光下降解 MB 的循环实验

图 4 为 20% $\text{Ag}@\text{AgBr}/\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 在光照条件下降

解 MB 的稳定性测试结果图。本实验重复使用了 5 次 20% $\text{Ag}@\text{AgBr}/\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, 每次的降解率分别为 91.61%、89.47%、88.36%、85.64%、81.27%。循环使用 20% $\text{Ag}@\text{AgBr}/\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 5 次后, 其降解亚甲基蓝溶液的能力没有显著降低, 但因为复合光催化剂在循环使用的洗涤, 干燥等步骤中质量可能会减少, 所以光催化降解效率稍微下降是正常现象。客观地说, $\text{Ag}@\text{AgBr}/\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 的光催化降解稳定性性能优良。

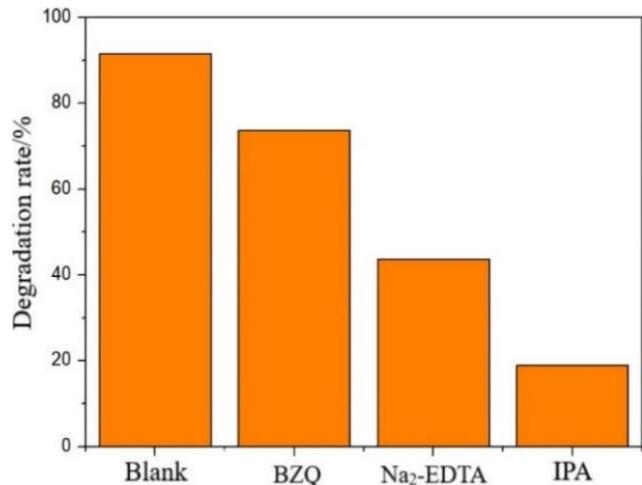


图 5 在可见光下降解 MB 的淬灭实验

为了深入研究 $\text{Ag}@\text{AgBr}/\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 在降解亚甲基蓝 (MB) 反应中发挥主要作用的活性物种, 分别使用了异丙醇 (IPA)、乙二胺四乙酸二钠 ($\text{Na}_2\text{-EDTA}$) 和对苯醌 (BZQ) 作为羟基自由基 (OH)、空穴 (h^+) 和超氧自由基 (O_2^-) 的淬灭剂, 进行自由基捕获实验。从图 5 可以看出, 第一组实验是无淬灭剂的空白对照, 其降解率为 91.61%, 是最高的; 第二组实验加入了 BZQ, 降解率稍有下降的趋势, 为 73.59%, 说明抑制 O_2^- 对反应并没有造成太大的影响, O_2^- 所产生的作用最弱, 不是主要活性物质; 第三组实验加入了 $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ 降解率大幅度下降, 为 43.72%, 说明 h^+ 在反应过程中也发挥了一定的作用, 但不是最主要的活性物质; 第四组实验加入了 IPA, 降解率降至 19.01%, 说明 $\text{Ag}@\text{AgBr}/\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 降解反应起主要作用的活性物质是 OH 。

4 结论

本实验通过使用水热法合成了 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, 又利用原位沉积-光致还原法制备出了 $\text{Ag}@\text{AgBr}/\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, 在可见光条件下对 MB 的降解能力很突出。当

Ag@AgBr 对 Ag@AgBr/Bi₂Fe₄O₉ 的负载量是 20% 时为最佳, 即 20% Ag@AgBr/Bi₂Fe₄O₉ 在可见光下 2.5 h 内对 MB 的降解效率最高, 为 91.61%, 与单一催化剂 Ag@AgBr、Bi₂Fe₄O₉ 在可见光条件下对 MB 的降解率相比都要明显增强。Ag@AgBr/Bi₂Fe₄O₉ 光催化效率的提高是由于复合物对可见光响应灵敏, Ag@AgBr 附着在 Bi₂Fe₄O₉ 表面, 附着的表面积较大, 光生载流子更容易在 Ag@AgBr/Bi₂Fe₄O₉ 的界面处进行传导, 让光生电子和空穴实现了有效地分离。通过重复降解实验, 催化性能没有过于明显下降, 体现了 Ag@AgBr/Bi₂Fe₄O₉ 稳定性能良好。所以得出结论, Ag@AgBr/Bi₂Fe₄O₉ 是个很有发展前景的复合光催化剂, 它稳定性良好和光催化效率卓越的优势, 使它在治理污染物等领域具有很大的潜力, 进而能够缓解因能源短缺给世界造成压力。

参考文献

- [1] 县涛, 孙小锋, 邱丽景, 等. Bi₂Fe₄O₉ 纳米颗粒的水热制备及其对染料模拟太阳光光催化降解 [J]. 青海师范大学学报 (自然科学版), 2017 (02): 51-54.
- [2] 林双龙, 胡金山, 刘利, 等. Ag@AgX(X=Cl, Br, I) 及其复合物光催化剂的研究进展 [J]. 化学通报, 2014, 77 (1): 37-43.
- [3] 刘依. Bi₂Fe₄O₉/石墨烯复合材料的水热制备及光催化性能研究 [D]. 湖北: 武汉理工大学, 2015.
- [4] 席缘, 林华, 陈志莉, 等. 锰基可见光光催化剂的研究浅析 [J]. 广东化工, 2021, 48 (4): 46 - 63.
- [5] 金无量, 巫永鹏, 陈志斌, 等. Bi₂Fe₄O₉ 的溶剂热法合成及其光催化性能 [J]. 稀有金属材料与工程, 2015, 44 (1): 657-661.
- [6] 聂龙辉, 黄征青, 徐洪涛, 等. Ag@AgBr 光催化剂的制备及其可见光催化降解亚甲基蓝反应性能 [J]. 催化学报, 2012, 33 (7): 1209-1216.
- [7] 陈克来, 牛志成, 陈锶寒, 等. 复合催化材料 Bi₂Fe₄O₉/BiOCl 的制备及其光催化性能实验设计 [J]. 实验技术与管理, 2021, 38 (7): 95-105.
- [8] 赵娣, 傅丽, 刘洪燕, 等. Ag@AgBr/GO/Ni 等离子体光阴极膜电极的电荷转移机制和光电催化活性 [J]. 中国有色金属学报, 2021, 31 (12): 3614-3623.
- [9] LI X, FANG S, GE L, et al. Synthesis of flower-like Ag/AgCl-Bi₂MoO₆ plasmonic photocatalysts with enhanced visible-light photocatalytic performance [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015, 176-177: 62-69.
- [10] 刘昊. Ag@AgBr/ZnO 的制备及光催化氧化性能的研究 [D]. 黑龙江: 哈尔滨商业大学, 2020.
- [11] 林双龙. Ag@AgX 复合光催化剂的制备及活性研究 [D]. 河北: 河北联合大学, 2015.
- [12] MARIA IL. Heterogeneous photocatalysis: transition metal ions in photocatalytic systems [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 1999, 23 (2): 89-114.
- [13] 黄建舒, 苏复, 刘志英, 等. Ag/AgBr/Bi₂MoO₆ 等离子体光催化剂的制备及其降解罗丹明 B 性能的研究 [J]. 现代化工, 2020, 40 (9): 89-95.
- [14] 刘峰. Ag/AgBr 及其复合材料的制备和光催化性能研究 [D]. 安徽: 安徽工业大学, 2016.
- [15] 郭本龙. 铁酸铋系材料的合成及其性质研究 [D]. 上海: 华东师范大学, 2018.
- [16] 县涛, 杨华, 戴剑锋, 等. 粒径可控的纳米铁酸铋的制备及其光催化性能 [J]. 催化学报, 2011, 32 (4): 618-623.
- [17] 陈险峙. 多铁性 BiFeO₃ 的水热合成、形貌与性能研究 [D]. 陕西: 陕西师范大学, 2011.
- [18] 梁少伟. BiFeO₃ 及 Bi₂Fe₄O₉ 纳米材料的控制制备及性能研究 [D]. 安徽: 中国科学技术大学, 2017.
- [19] WANG X, ZHANG M, TIAN P, et al. A facile approach to pure-phase Bi₂Fe₄O₉ nanoparticles sensitive to visible light [J]. Applied Surface Science, 2014, 321, 144-14.