负载银纳米粒子的多酸银盐复合材料的可见光催化性能研究

周文喆¹, 石洪飞¹, 冯小佳², 谭华桥^{1*}, 王永慧^{1*}, 李阳光^{1*}

1. 东北师范大学化学学院, 吉林 130024

2. 沈阳农业大学理学院, 沈阳 110866

*通讯作者, E-mail: tanhq870@nenu.edu.cn; wangyh319@nenu.edu.cn; liyg658@nenu.edu.cn

收稿日期: 2017-02-27; 接受日期: 2017-03-30; 网络版发表日期: 2017-05-24

国家自然科学基金(编号: 21671036, 21301166)和教育部中央高校基金(编号: 2412016KJ018)资助项目

摘要 通过固相研磨法, 选取具有不同中心杂原子的Keggin型多酸($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 、 $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ 、 $\text{K}_5\text{BW}_{12}\text{O}_{40}$)固体与硝酸银固体反应, 制备得到了系列低溶解度的多酸银盐前驱体(Ag_nPOM)。再以这类多酸银盐为基质, 通过紫外光照, 使其中部分抗衡阳离子 Ag^+ 原位还原生成金属Ag纳米粒子, 进而可获得一系列具有不同Ag纳米粒子负载量的 $\text{Ag}^0/\text{Ag}^I\text{POM}$ 复合材料。固体漫反射光谱表明, Ag纳米粒子的表面等离子体(plasmon)共振吸收导致复合材料在可见光区域的吸收明显增加。这类复合材料在可见光照射下对光催化降解甲基橙和光还原Cr(VI)展现出高效、稳定的催化活性。随着阴离子所带电荷的增加, Ag纳米粒子的负载量明显增加, 可见光吸收增强, 因此光催化活性越高。 $\text{Ag}^0/\text{Ag}^I\text{BW}_{12}\text{O}_{40}$ 展现最佳的光催化活性。

关键词 多酸, 银纳米粒子, 固相研磨法, 光催化剂, 可见光驱动

1 引言

水污染是当前人类生活环境污染中的重要问题之一。利用光催化降解水中污染物是污水净化处理的理想手段之一^[1-3]。其中, 制备高效、稳定和可重复利用的光催化剂, 是光催化技术发展的核心问题。在这一研究领域, 金属氧化物半导体光催化剂(如 TiO_2 、 Ta_2O_5 、 ZnO 等)的研究较为广泛^[4-8]。但是, 这类材料通常具有较大的禁带宽度, 仅能利用太阳光谱中不到5%的紫外光, 光谱利用率低。因此, 设计合成新型具有宽可见光响应、高效、稳定的光催化剂成为了当前光催化研究的重要目标^[9]。

多金属氧酸(简称多酸)是一类集酸催化、氧化还原催化和光电催化等优异性能于一身的无机金属氧簇化合物。多酸的组成和结构可调、稳定, 并具有可逆的氧化还原性, 是一类重要的多功能催化剂^[10,11]。20世纪90年代, Papaconstantinou等人^[12,13]曾详细地研究了多酸对氯酚、苯酚、氯乙酸、异丙醇、农药林丹等有机物的光催化降解过程, 发现多酸对有机污染物有着显著的光催化降解效果^[14,15]。此后, 多酸光降解农药、染料等有机污染物的工作迅速展开。目前, 多酸作为光催化剂依然存在两个重要问题。(1)大多数多酸易溶于水, 通常以均相催化剂形式存在, 难以回收利用^[16,17]。作为异相催化剂, 传统的多酸晶相材料粒

引用格式: 周文喆, 石洪飞, 冯小佳, 谭华桥, 王永慧, 李阳光. 负载银纳米粒子的多酸银盐复合材料的可见光催化性能研究. 中国科学: 化学, 2017, 47: 742-750
Zhou W, Shi H, Feng X, Tan H, Wang Y, Li Y. Polyoxometalate silver salts loaded with silver nanoparticles as new photocatalysts under visible light. *Sci Sin Chim*, 2017, 47: 742-750, doi: 10.1360/N032017-00033

径大、比表面积低,因此光催化活性较差。(2)大多数多酸具有较宽的能带结构,仅能利用紫外光。因此,设计和构建高比表面积、宽光谱吸收、可循环利用的新型异相多酸光催化剂成为了多酸光催化领域的一项重要挑战^[18,19]。近期研究表明,贵金属纳米粒子(如Au、Ag、Pt等)通过表面等离子体共振效应和表面异质结效应可以有效地拓展金属氧化物半导体材料的光谱吸收,促进其电荷分离,从而提高材料的光催化活性^[20-22]。多酸独特的金属-氧-金属结构,使其具有与半导体氧化物相似的化学组成、电子属性和光化学活性^[23]。因此,我们期望通过贵金属纳米材料与多酸的复合,有效提高多酸的可见光催化活性,获得一类宽光谱响应和高量子效率的多酸基复合光催化剂。众所周知,Ag纳米粒子相对于其他贵金属具有较低的价格,而且其plasmon光谱响应范围宽,具有良好的导电性,因此被认为是一类优秀的等离子体基元。此外,Ag⁺的粒子半径约为0.115 nm,作为一类大阳离子,其与多酸结合,可以很好地调控多酸溶解度,获得一类稳定的多酸银盐固体材料^[24,25]。

基于上述分析,本文选取具有不同中心杂原子的Keggin型多酸(H₃PW₁₂O₄₀、H₄SiW₁₂O₄₀、K₅BW₁₂O₄₀)与硝酸银通过固相研磨法,制备了一系列低溶解度的纳米多酸银盐前驱体(Ag_nPOM)。然后利用多酸可逆的氧化还原性质,通过紫外光光照,在多酸银盐基质表面原位还原部分银离子(Ag⁺),生成单质银纳米粒子(Ag⁰),进而获得了系列负载Ag纳米粒子的多酸银盐复合材料(Ag⁰_x/Ag^I_nPOM)(图1)。固体漫反射光谱显示,随着Ag粒子的还原,复合材料在可见光区域的吸收明显增强。光催化实验表明,这类复合材料对可见光催化降解甲基橙和光还原Cr(VI)展现出高效、稳定的光催化活性。随多酸所带负电荷的增加,Ag纳米粒子的负载量明显增加,可见光吸收增强,因此光催化活性越高。Ag⁰_x/Ag^I₅BW₁₂O₄₀具有最佳的光催化活性。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

磷钨酸和硅钨酸均为分析纯,购于上海麦克林生化科技有限公司。硼钨酸参照文献^[26]方法合成。硝酸银和硝酸钾为分析纯,购于国药集团化学试剂有限公司(中国)。钨酸钠购于天津科密欧化学试剂有限公司(中国)。硼酸、盐酸、硝酸、异丙醇、重铬酸钾购于

图1 Ag⁰_x/Ag^I_nPOM复合材料的制备路线示意图(网络版彩图)

北京化工厂(中国),甲基橙购于阿拉丁试剂(中国)。

全方位行星式球磨机(QM-QM0.4,南京南大仪器有限公司,中国),红外光谱仪(Mattson Alpha-Centauri, Mattson仪器公司,美国),紫外-可见吸收光谱(UV-2600,岛津,日本),扫描电子显微镜(SU8010,日立,日本),透射电镜(JEM-2100F, JEOL公司,日本),X射线粉末衍射(Bruker AXS D8, Bruker, 德国),X射线光电子能谱(ESCALABMK II, VG公司,英国),循环伏安和瞬态光电流(CHI 830E,上海辰华仪器有限公司,中国),光致发光光谱(Hitachi F-7000,日立,日本)。

2.2 实验方法

2.2.1 催化剂制备

(1) Ag⁰_x/Ag^I₃PW₁₂O₄₀的制备

实验前需将磷钨酸进行真空干燥。取干燥后的H₃[PW₁₂O₄₀](5 g)与AgNO₃(5 g)按照1:1质量比混合,放入球磨罐中。将球磨机的研磨频率调节至400 Hz,球磨5 h后,用去离子水洗涤数次。对所获磷钨酸银盐样品进行真空干燥。从干燥好的样品中称取5 g,使用Xe灯照射(300 W),样品由白色粉末逐渐变为棕色。光照8 h后,棕色粉末先后用去离子水和无水乙醇洗涤,离心收集,真空干燥。

(2) Ag⁰_x/Ag^I₄SiW₁₂O₄₀的制备

该复合材料的制备方法与Ag⁰_x/Ag^I₃PW₁₂O₄₀相似,采用干燥后的硅钨酸替代磷钨酸即可获得Ag⁰_x/Ag^I₄SiW₁₂O₄₀复合材料。

(3) Ag⁰_x/Ag^I₅BW₁₂O₄₀的制备

该复合材料的制备方法与Ag⁰_x/Ag^I₃PW₁₂O₄₀相似,采用干燥后的硼钨酸钾K₅[BW₁₂O₄₀]替代磷钨酸即可获得Ag⁰_x/Ag^I₅BW₁₂O₄₀复合材料。

2.2.2 光催化实验

(1) 可见光催化降解甲基橙

选取可见光催化降解甲基橙(MO)作为模型反应进行催化活性评估. 实验使用300 W Xe灯, 并利用420 nm滤光片过滤光源, 确保只有可见光作为光源. 催化反应使用pH 1的甲基橙(20 mg/L)水溶液. 实验时取50 mL上述溶液, 加入50 mg催化剂, 将悬浮液遮光搅拌20 min后, 测量溶液吸光度, 将该浓度作为初始浓度(C_0). 之后每隔5 min取1 mL悬浮液, 离心除去催化剂, 使用紫外可见分光光度计测量溶液中染料吸收峰. 此外, 在相同光源下不加入任何催化剂, 作空白实验进行对照. 循环实验中, 催化剂通过离心分离收集并再次使用.

(2) 可见光催化还原Cr(VI)

使用400 nm的滤光片对Xe灯(300 W)光源进行过滤, 开展光催化还原Cr(VI)的实验, 并对催化剂活性进行评价. 将25 mL异丙醇加入到25 mL重铬酸钾(160 mg/L)的水溶液中, 将50 mg的催化剂分散至混合溶液. 每隔10 min, 取1 mL的混合物样品, 通过离心分离除去催化剂后, 利用紫外可见分光光度计检测Cr(VI)的吸收峰. 此外, 在相同条件下不加入任何催化剂进行测量, 作为对照实验. 循环实验中, 催化剂通过离心收集.

(3) 自由基捕获实验

为了对光催化降解甲基橙的机理开展进一步研究, 本课题组进行了自由基捕获实验. 分别选取异丙醇(IPA)作为羟基自由基($\cdot\text{OH}$)淬灭剂, 吡啶醇氧化物(TEMPO)作为过氧自由基($\cdot\text{O}_2$)淬灭剂, 三乙醇胺(TEOA)作为光生空穴(h^+)淬灭剂. 在与光催化降解甲基橙实验相同的条件下, 分别向反应体系中加入1 mmol空穴或自由基的淬灭剂, 通过紫外可见光谱检测, 观察淬灭剂对催化体系的影响.

3 结果与讨论

3.1 制备

在制备 $\text{Ag}_x/\text{Ag}_n\text{POM}$ 复合材料过程中, 多酸和硝酸银需要保持干燥, 这样可避免部分多酸因溶解与硝酸银过快反应, 因而导致多酸银盐前驱体粒径过大, 同时也便于收集固体产物. 此外, 为提高多酸银盐前驱体产率, 硝酸银必须过量. 通过固相研磨法制备的产物需要用去离子水多次洗涤以除去未反应的多酸和硝酸银, 淋洗液通过紫外可见光谱进行检测. 当溶液无多酸的特征吸收峰时, 即可证实样品淋洗干净. 多酸银盐通过紫外光还原生成负载金属Ag纳米粒子的多酸银盐

复合材料时, 部分 Ag^+ 转变为Ag单质, 导致部分 Ag^+ 抗衡离子被 H^+ 或 K^+ 离子替代, 可通过进一步水洗去除并干燥, 获得最终的复合材料. 此外, 硼钨酸的酸形式很难获得, 因此用硼钨酸钾盐来替代. 需要注意的是, 在合成硼钨酸钾盐时, 溶液的酸度调节需要使用 HNO_3 . 若用HCl, 将得到多元复合材料 $\text{AgCl}/\text{Ag}_x/\text{Ag}_5\text{BW}_{12}\text{O}_{40}$.

3.2 组成和结构表征

红外光谱证实, $\text{Ag}_x^0/\text{Ag}_n^I\text{POM}$ 复合材料中多酸阴离子的结构保持不变(图S1, 见网络版补充材料). 固体漫反射光谱表明, 当多酸银盐前驱体紫外光照后, 复合材料在可见光区的吸收明显增强(图S2), 说明单质Ag纳米粒子被成功还原. Ag纳米粒子的plasmon吸收, 导致复合材料可见光区域的吸收, 吸收强度越大, Ag纳米粒子负载量越大. 如图S3所示, $\text{Ag}_x^0/\text{Ag}_5^I\text{BW}_{12}\text{O}_{40}$ 在400~700 nm的吸收增强最多, 说明其Ag纳米粒子负载量最多. X射线粉末衍射(XRD)表明, 光照后明显出现Ag纳米粒子的衍射峰, 进一步证明了Ag粒子的成功还原. 而负载Ag纳米粒子的多酸银盐与其前驱体衍射峰相似, 表明多酸银盐基质在光照前后基本保持结构不变. 但部分抗衡离子 Ag^+ 还原生成单质Ag, 使得衍射峰的峰强度和部分峰位略有不同(图S5), 这可能是由于其局部结构发生改变, 部分 Ag^+ 被 H^+ 或 K^+ 替代所致. 由于光照前后多酸银盐XRD整体变化不大, 因此近似地认为光照后多酸银盐仍保持整比, 样品分别被表示为 $\text{Ag}_x^0/\text{Ag}_3^I\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 、 $\text{Ag}_x^0/\text{Ag}_4^I\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ 和 $\text{Ag}_x^0/\text{Ag}_5^I\text{BW}_{12}\text{O}_{40}$.

通过扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)观察发现, 所制备的系列 $\text{Ag}_x^0/\text{Ag}_n^I\text{POM}$ 复合材料表面形貌和Ag纳米粒子粒径大致相似, 差别仅在于单质Ag纳米粒子的负载量有所不同. 因此, 本文仅以 $\text{Ag}_x^0/\text{Ag}_5^I\text{BW}_{12}\text{O}_{40}$ 复合材料为代表进行形貌和结构描述. SEM表明, 多酸银盐呈现直径约为100~500 nm的不规则颗粒状. 单质Ag纳米粒子被成功地负载在 $\text{Ag}_5\text{BW}_{12}\text{O}_{40}$ 表面(图2(a)). TEM表明, Ag纳米粒子具有较窄的粒径分布范围5~18 nm, 其平均粒径约为8 nm(图2(b)). 通常, 溶液法制备Ag纳米粒子, 极易发生团聚, 使得较小粒径的Ag颗粒难以制备, 而且尺寸分布范围通常较大. 而多酸银盐固体使Ag纳米粒子在限域的空间内生成, 极大地抑制了Ag的团聚. 此外, 多酸分布在Ag纳米粒子周围, 很好地保护和稳定了Ag纳米粒子, 防止其进一步团聚, 因此原位光还原的Ag纳米

图2 (a) $\text{Ag}^0_x/\text{Ag}_5\text{BW}_{12}\text{O}_{40}$ 复合材料的SEM图像; (b) $\text{Ag}^0_x/\text{Ag}_5\text{BW}_{12}\text{O}_{40}$ 复合材料的TEM图像(插图: 复合材料表面Ag纳米粒子的粒径分布); (c), (d) Ag纳米粒子的HTEM图像(网络版彩图)

粒子粒径较小, 尺寸分布范围窄. 高分辨透射电镜(HTEM)测得Ag纳米粒子的晶面间距为0.22 nm, 与单质Ag的(1, -1, 2)晶面间距一致(图2(c), (d)).

X射线光电子能谱(XPS)进一步给出了 $\text{Ag}^0_x/\text{Ag}_5\text{BW}_{12}\text{O}_{40}$ 复合材料中的元素组成以及Ag和W元素的价态分布. 在Ag 3d的XPS谱图中, 374.2和368.2 eV归属于单质 Ag^0 的特征峰, 373.7和367.7 eV归属于 Ag^+ 离子的特征峰(图3(a)). 这一结果表明, 部分 Ag^+ 成功地被光还原生成Ag纳米粒子. 在W 4f的XPS谱图中, 37.3和35.2 eV的信号峰分别归属于 W^{VI} 4f_{5/2}和 W^{VI} 4f_{7/2}(图3(b)). 这可能是由于多钨酸盐中还原态的 W^{5+} 容易被空气中的氧氧化成 W^{6+} , 所以在W 4f的XPS谱图中未能发现 W^{5+} 的信号. 在XPS总谱图中, Ag 3d、Ag 3p、W 4p、W 4d、W 4f、B 2p和O 1s的信号均被明显地观察到(图S6), 进一步证实 $\text{Ag}^0_x/\text{Ag}_5\text{BW}_{12}\text{O}_{40}$ 复合材料的元素组成.

值得一提的是, X射线能量散射光谱(EDAX)(图S7)显示, 随着多酸阴离子所带负电荷的增加, $\text{Ag}^0_x/\text{Ag}_n\text{POM}$ 复合材料中的银含量明显增加, $\text{Ag}^0_x/\text{Ag}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 、 $\text{Ag}^0_x/\text{Ag}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ 和 $\text{Ag}^0_x/\text{Ag}_5\text{BW}_{12}\text{O}_{40}$ 的银含量分别为7.3%、9.2%和26.9%(图S7). 这一结果说明, 随着多阴离子的负电荷数增加, Ag^+ 抗衡离子量同样增加, 而在相同光照时间下, 负电荷更高的多酸因 Ag^+ 离子量高, 因此被还原的Ag纳米粒子量增加, 导致样品颜色越深, 在可见光区域的Ag粒子 plasmon吸

图3 $\text{Ag}^0_x/\text{Ag}_5\text{BW}_{12}\text{O}_{40}$ 中的Ag 3d (a)和W 4f (b)的X射线光电子能谱(网络版彩图)

收越强, $\text{Ag}^0_x/\text{Ag}_5\text{BW}_{12}\text{O}_{40}$ 在400~700 nm呈现最强的可见光吸收.

3.3 催化实验

3.3.1 光催化降解甲基橙

首先选取可见光催化降解染料分子甲基橙作为模型反应, 对 $\text{Ag}^0_x/\text{Ag}_n\text{POM}$ 复合材料的光催化活性进行了评价^[27,28]. 图4(a)展示了在可见光($\lambda > 420$ nm)照射下, 复合光催化剂降解甲基橙的降解速率曲线(C/C_0 vs. t). 如图4(a)所示, 在不添加任何催化剂情况下, 溶液中的甲基橙几乎没有降解. 而相同实验条件下, 使50 mL、20 $\mu\text{g/mL}$ 的甲基橙溶液降解99%以上, $\text{Ag}^0_x/\text{Ag}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 、 $\text{Ag}^0_x/\text{Ag}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ 和 $\text{Ag}^0_x/\text{Ag}_5\text{BW}_{12}\text{O}_{40}$ 需要的时间分别为90、55和45 min. 同时, 不同多酸的复合材料光催化活性明显呈现随多阴离子所带负电荷增加而增强的现象. $\text{Ag}^0_x/\text{Ag}_5\text{BW}_{12}\text{O}_{40}$

图4 (a) $\text{Ag}^0_x/\text{AgI}_n\text{POM}$ 复合材料可见光催化降解甲基橙; (b) $\text{Ag}^0_x/\text{AgI}_5\text{BW}_{12}\text{O}_{40}$ 催化降解甲基橙的循环实验(网络版彩图)

具有最佳的光催化活性。这可能与多阴离子所带负电荷增加, 导致复合材料含银量增加, 相同光照时间下, Ag纳米粒子被原位还原的负载量增加, 可见光区域吸收增强有关。此外, 所有的复合材料在可见光催化降解甲基橙的过程中存在一个明显的光活化过程。在可见光照射的前10~20 min, 甲基橙降解缓慢, 随后其降解速率逐渐加快。这可能与多酸银盐部分原本不具可见光响应有关。在光照初期, 只有Ag纳米粒子由于plasmon吸收, 可被可见光激发产生的plasmon热电子注入多酸, 导致多酸还原为杂多蓝, 因此导致多酸银盐部分具备可见光响应。如图S4所示, 样品颜色加深, 可见光吸收明显增强, 可见光催化活性增加, 甲基橙降解速率光活化后明显加快。

催化反应结束后, 催化剂通过离心分离收集。本课题组以催化活性最高的 $\text{Ag}^0_x/\text{AgI}_5\text{BW}_{12}\text{O}_{40}$ 进行了催化剂的循环稳定性测试。在3次循环实验中, $\text{Ag}^0_x/\text{AgI}_5\text{BW}_{12}\text{O}_{40}$ 的催化性能基本保持不变, 证明

$\text{Ag}^0_x/\text{AgI}_5\text{BW}_{12}\text{O}_{40}$ 催化剂在光催化反应体系中保持稳定(图4(b))。类似的光活化现象在循环试验中同样被观察到。在第一个循环中催化剂降解甲基橙存在一个明显的活化加速过程, 但在第二、三轮循环中由于光活化步骤的省略, 相同条件下降解甲基橙所需要的时间明显较第一轮循环缩短, 降解效率提高。

3.3.2 光催化还原Cr(VI)

此外, 本课题组还对 $\text{Ag}^0_x/\text{AgI}_n\text{POM}$ 复合材料可见光催化还原Cr(VI)的活性进行研究。图5(a)显示的是在可见光($\lambda > 400\text{ nm}$)照射下, 系列复合材料作为光催化剂还原Cr(VI)的速率曲线(C/C_0 vs. t)。在不加催化剂的条件下, Cr(VI)在可见光照射下有一定程度的自还原。如图5(a)所示, 经过120 min光照, 约有30%的Cr(VI)被还原。在相同的实验条件下, $\text{Ag}^0_x/\text{AgI}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 在120 min内约可还原62%的Cr(VI), $\text{Ag}^0_x/\text{AgI}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ 和 $\text{Ag}^0_x/\text{AgI}_5\text{BW}_{12}\text{O}_{40}$ 几乎可将全部(98%) Cr(VI)还原。

图5 (a) $\text{Ag}^0_x/\text{AgI}_n\text{POM}$ 复合材料光催化还原Cr(VI); (b) $\text{Ag}^0_x/\text{AgI}_5\text{BW}_{12}\text{O}_{40}$ 催化还原Cr(VI)的循环实验(网络版彩图)

将催化实验后的 $\text{Ag}^0/\text{Ag}_5^{\text{I}}\text{BW}_{12}\text{O}_{40}$ 离心收集, 进行循环实验. 循环3次, $\text{Ag}^0/\text{Ag}_5^{\text{I}}\text{BW}_{12}\text{O}_{40}$ 的催化性能基本保持不变, 表明这类催化剂具有良好的稳定性. 上述实验表明, $\text{Ag}^0/\text{Ag}_n^{\text{I}}\text{POM}$ 复合材料是一类高效、稳定的可见光催化剂, 它在有机染料降解、重金属光还原方面具有重要的应用前景.

3.4 光催化机理探究

为探索 $\text{Ag}^0/\text{Ag}_n^{\text{I}}\text{POM}$ 复合材料的可见光催化机理, 本课题组对复合材料的荧光光谱和光电流响应进行了测量. 以400 nm的光激发, 测得复合材料的荧光光谱如图6(a)所示. 系列 $\text{Ag}^0/\text{Ag}_n^{\text{I}}\text{POM}$ 复合材料在425 nm处均有相似的发射峰. 其中, $\text{Ag}^0/\text{Ag}_5^{\text{I}}\text{BW}_{12}\text{O}_{40}$ 荧光强度最低, 这说明在 $\text{Ag}^0/\text{Ag}_5^{\text{I}}\text{BW}_{12}\text{O}_{40}$ 中光生载流子的辐射复合被有效地抑制. 图6(b)为一系列 $\text{Ag}^0/\text{Ag}_n^{\text{I}}\text{POM}$

图6 $\text{Ag}^0/\text{Ag}_n^{\text{I}}\text{POM}$ 复合材料的光致发光光谱(a)和瞬态光电流响应谱图(b) (0.38 V vs. $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$) (网络版彩图)

复合材料的光电流响应. 在可见光 ($\lambda > 420 \text{ nm}$) 照射下, 随灯的开关, $\text{Ag}^0/\text{Ag}_n^{\text{I}}\text{POM}$ 产生的光电流稳定和可重复. 其中, 与 $\text{Ag}^0/\text{Ag}_3^{\text{I}}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 和 $\text{Ag}^0/\text{Ag}_4^{\text{I}}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ 相比, $\text{Ag}^0/\text{Ag}_5^{\text{I}}\text{BW}_{12}\text{O}_{40}$ 具有更高的光电流密度, 这说明 $\text{Ag}^0/\text{Ag}_5^{\text{I}}\text{BW}_{12}\text{O}_{40}$ 具有更高的载流子密度和更快光生载流子分离效率(图6(b)). 这一结果与光催化活性数据一致: 随多酸所带负电荷的增加, 复合材料的Ag含量明显增加, 相同光照时间下, Ag纳米粒子的负载量增加, 可见光吸收增强, 因此导致其光生载流子密度增加. 同时, Ag纳米粒子良好的导电性, 也导致其载流子分离效率增加. 因此, $\text{Ag}^0/\text{Ag}_5^{\text{I}}\text{BW}_{12}\text{O}_{40}$ 具有较低的荧光强度、最高的光电流密度和最佳的光催化活性.

为了进一步研究 $\text{Ag}^0/\text{Ag}_n^{\text{I}}\text{POM}$ 复合材料对甲基橙的光降解机理, 本课题组进行了自由基捕获实验. 分别选取IPA为羟基自由基($\cdot\text{OH}$)淬灭剂, TEMPO为超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)淬灭剂, TEOA为光生空穴(h^+)淬灭剂(图7)^[29-31]. 在加入IPA后, 甲基橙的降解速率基本不受影响, 这表明羟基自由基($\cdot\text{OH}$)不是甲基橙降解的活性中间体. 加入TEMPO和TEOA后, 甲基橙降解速率明显降低, 这说明超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)和光生空穴(h^+)是甲基橙降解过程中的重要活性物种.

基于以上研究, 推测复合材料光催化降解甲基橙和还原Cr(VI)的催化机理可能如下: 首先, 我们确定了多酸银盐的能带结构. 如图S8所示, $\text{Ag}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 、 $\text{Ag}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ 和 $\text{Ag}_5\text{BW}_{12}\text{O}_{40}$ 的导带(CB)位置可通过碳糊电极循环伏安法求得, 分别为0.26、0.08、-0.24 V. 其禁带宽度(E_g)通过固体漫反射光谱估算, 分别为3.41、

图7 $\text{Ag}^0/\text{Ag}_5^{\text{I}}\text{BW}_{12}\text{O}_{40}$ 光催化降解甲基橙的自由基和空穴捕获实验(网络版彩图)

图8 $\text{Ag}^0_x/\text{Ag}^{\text{I}}_5\text{BW}_{12}\text{O}_{40}$ 光催化降解甲基橙(a)和还原Cr(VI) (b)的机理示意图(网络版彩图)

3.37和3.20 eV^[32]. 因此, 计算可得 Ag_nPOM 的价带(VB)分别为3.67、3.45、2.96 V ($E_{\text{VB}} = E_{\text{CB}} + E_g$)^[18]. 结合多酸能带、复合材料的自由基捕获实验, 甲基橙的光催化降解机理如图8(a)所示. 在可见光照射初期, Ag纳米粒子被光激发, 产生plasmon热电子并注入多酸银盐中的多酸, 导致多酸还原为杂多蓝. 杂多蓝导致复合材料可见光吸收进一步增强, 因此光催化活性明显增加, 完成光活化过程. 随后杂多蓝受光激发, 生成的光生电子与Ag纳米粒子的plasmon热空穴结合, 导致Ag纳米粒子保持光稳定. 而Ag纳米粒子的plasmon热电子还原吸附在其表面的 O_2 分子生成超氧自由基. 超氧自由基与杂多蓝的光生空穴一起氧化甲基橙分子, 因此表现出高效、稳定的光催化甲基橙降解活性^[33,34]. 与甲基橙降解机理类似, 复合材料光催化还原Cr(VI)的机理如图8(b)所示. Ag纳米粒子的热电子直接用于Cr(VI)的还原, 而杂多蓝的光生空穴则用于氧化异丙醇等牺牲剂, 因此保障光还原过程的顺利进行. 同时, 由于多酸所带负电荷增加, Ag^+ 抗衡离子量增加, 因此复合材料Ag含量增加, 相同光照条件下, Ag^+ 还原量增

加, 导致Ag纳米粒子负载量增加, 可见光区域吸收增强, 光生载流子密度增加, 因此光催化活性随之增强. 因此, $\text{Ag}^0_x/\text{Ag}^{\text{I}}_5\text{BW}_{12}\text{O}_{40}$ 具有最佳的光催化活性.

4 结论

综上所述, 本课题组通过简单的固相研磨法, 制备了一系列低溶解度多酸银盐前驱体; 再通过紫外光照, 在多酸银盐基质上原位还原 Ag^+ 离子形成Ag纳米粒子, 进而制备得到新型的负载银纳米粒子的多酸银盐复合材料. 这类复合材料对可见光催化降解甲基橙和光还原Cr(VI)展现出高效、稳定的催化活性, 而且实现了多酸光催化剂的异相化, 便于回收和循环使用. 此外, 通过改变Keggin型多阴离子所带负电荷数, 可以调控Ag纳米粒子在复合材料中的负载量, 进而调变复合材料的光催化活性. 根据荧光光谱、光电流响应和自由基捕获实验, 我们提出了复合材料可能的光催化反应机理. 这一工作为深入探索高效、稳定、宽光谱响应多酸光催化剂设计与制备提供了新的研究思路 and 重要参考依据.

补充材料

本文的补充材料见网络版chemcn.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

参考文献

- Mamba G, Mishra AK. *Appl Catal B-Environ*, 2016, 198: 347–377
- Dolbecq A, Mialane P, Keita B, Nadjio L. *J Mater Chem*, 2012, 22: 24509–24521
- Wang CC, Li JR, Lv XL, Zhang YQ, Guo G. *Energy Environ Sci*, 2014, 7: 2831–2867

- 4 冯建涛, 陈海峰, 李良超. 中国科学: 化学, 2015, 45: 1075–1088
- 5 Wang J, Xia Y, Dong Y, Chen R, Xiang L, Komarneni S. *Appl Catal B-Environ*, 2016, 192: 8–16
- 6 Tao C, Xu L, Guan J. *Chem Eng J*, 2013, 229: 371–377
- 7 Gömpel D, Tahir MN, Panthöfer M, Mugnaioli E, Brandscheid R, Kolb U, Tremel W. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 8033–8040
- 8 Tada H, Jin Q, Iwaszuk A, Nolan M. *J Phys Chem C*, 2014, 118: 12077–12086
- 9 李旦振, 付贤智. 中国科学: 化学, 2012, 42: 415–432
- 10 Wang SS, Yang GY. *Chem Rev*, 2015, 115: 4893–4962
- 11 Omwoma S, Gore CT, Ji Y, Hu C, Song YF. *Coordin Chem Rev*, 2015, 286: 17–29
- 12 Mylonas A, Papaconstantinou E. *J Photochem Photobiol A-Chem*, 1996, 94: 77–82
- 13 Mylonas A, Papaconstantinou E, Roussis V. *Polyhedron*, 1996, 15: 3211–3217
- 14 Yang Y, Guo Y, Hu C, Wang Y, Wang E. *Appl Catal A-Gen*, 2004, 273: 201–210
- 15 Li L, Liu C, Geng A, Jiang C, Guo Y, Hu C. *Mater Res Bull*, 2006, 41: 319–332
- 16 Sartorel A, Bonchio M, Campagna S, Scandola F. *Chem Soc Rev*, 2013, 42: 2262–2280
- 17 Streb C. *Dalton Trans*, 2012, 41: 1651–1659
- 18 Li JS, Sang XJ, Chen WL, Zhang LC, Zhu ZM, Ma TY, Su ZM, Wang EB. *ACS Appl Mater Interf*, 2015, 7: 13714–13721
- 19 Wang X, Zhang MM, Hao XL, Wang YH, Wei Y, Liang FS, Xu LJ, Li YG. *Cryst Growth Des*, 2013, 13: 3454–3462
- 20 Li B, Hao Y, Shao X, Tang H, Wang T, Zhu J, Yan S. *J Catal*, 2015, 329: 368–378
- 21 Yan J, Lin Z, Ma C, Zheng Z, Liu P, Yang G. *Nanoscale*, 2016, 8: 15001–15007
- 22 Hussain M, Sun H, Karim S, Nisar A, Khan M, ul Haq A, Iqbal M, Ahmad M. *J Nanopart Res*, 2016, 18: 95–108
- 23 López X, Carbó JJ, Bo C, Poblet JM. *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 7537
- 24 Zhou W, Cao M, Li N, Su S, Zhao X, Wang J, Li X, Hu C. *Mater Res Bull*, 2013, 48: 2308–2316
- 25 Zhou W, Li N, Cao M, Hu C. *Mater Lett*, 2013, 99: 68–71
- 26 Rocchiccioli-Deltcheff C, Fournier M, Franck R, Thouvenot R. *Inorg Chem*, 1983, 22: 207–216
- 27 Yang Y, Guo W, Guo Y, Zhao Y, Yuan X, Guo Y. *J Hazard Mater*, 2014, 271: 150–159
- 28 Zhao W, Li J, Wei Z, Wang S, He H, Sun C, Yang S. *Appl Catal B-Environ*, 2015, 179: 9–20
- 29 Feng Y, Shen J, Cai Q, Yang H, Shen Q. *New J Chem*, 2015, 39: 1132–1138
- 30 Xu LJ, Zhou WZ, Zhang LY, Li B, Zang HY, Wang YH, Li YG. *CrystEngComm*, 2015, 17: 3708–3714
- 31 Luo B, Xu D, Li D, Wu G, Wu M, Shi W, Chen M. *ACS Appl Mater Interf*, 2015, 7: 17061–17069
- 32 Xin X, Lang J, Wang T, Su Y, Zhao Y, Wang X. *Appl Catal B-Environ*, 2016, 181: 197–209
- 33 Chen Z, Bing F, Liu Q, Zhang Z, Fang X. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 4652–4658
- 34 Wang H, Liu X, Han S. *CrystEngComm*, 2016, 18: 1933–1943

Polyoxometalate silver salts loaded with silver nanoparticles as new photocatalysts under visible light

Wenzhe Zhou¹, Hongfei Shi¹, Xiaojia Feng², Huaqiao Tan^{1*}, Yonghui Wang^{1*}, Yangguang Li^{1*}

¹ Faculty of Chemistry, Northeast Normal University, Jilin 130024, China

² College of Science, Shenyang Agricultural University, Shenyang 110866, China

*Corresponding authors (email: E-mail: tanhq870@nenu.edu.cn; wangyh319@nenu.edu.cn; liy658@nenu.edu.cn)

Abstract: A series of polyoxometalate silver salts (Ag_nPOM) with low solubility were prepared by mechanically grinding the dry solid mixture of Keggin-type polyoxotungstates with different central heteroatoms and the silver nitrate. The as-prepared Ag_nPOM solids were further UV-irradiated, resulting in the generation of metallic silver nanoparticles (NPs) on the surface of the Ag_nPOM salts. Thus, a series of composite Ag_nPOM materials loaded with different amount of Ag NPs ($\text{Ag}^0_x/\text{Ag}_n^{\text{I}}\text{POM}$) were obtained. The UV-Vis diffuse reflectance spectra show that the intensities of absorbing bands of the composite materials in visible area have been enhanced due to the plasmon resonance of Ag NPs. Such composite materials exhibit enhanced visible light-driven photocatalytic performances for dye degradation and the reduction of Cr(VI). Furthermore, the loading amount of Ag NPs on the photocatalysts can be tuned by changing the negative charge of POM anions. As a result, the relevant photocatalytic activity of such composite materials can be also adjusted.

Keywords: polyoxometalate, silver nanoparticles, solid grinding method, photocatalyst, visible light-driven

doi: [10.1360/N032017-00033](https://doi.org/10.1360/N032017-00033)