

文章编号: 1006-4710(2011)04-0451-05

Ag@ AgCl 等离子体负载 TiO₂ 光催化剂的制备及其对氯霉素的降解研究

钮金芬, 姚秉华, 魏佳, 余晓皎

(西安理工大学 理学院, 陕西 西安 710048)

摘要: 采用蒸汽热法制备锐钛矿相 TiO₂, 利用沉积-沉淀法和光化学反应将 AgCl 分散到 TiO₂ 上, 通过光化学反应将 Ag⁺ 还原, 获得 Ag@ AgCl 等离子体负载 TiO₂ 光催化剂。通过 XRD、TEM、UV-vis 漫反射吸收光谱(DRS)对产物进行表征, 研究光催化剂对氯霉素的光催化降解性能。结果表明, Ag@ AgCl 等离子体负载 TiO₂ 光催化剂对氯霉素具有良好的光催化活性, 其在高压汞灯下 30 min 的降解率可达 95%, 在 Xe 灯下 180 min 的降解率可达 60%。

关键词: 光催化; TiO₂; Ag; 等离子体; 氯霉素; 降解

中图分类号: O646

文献标志码: A

Preparation of Ag@ AgCl Supported TiO₂ Plasma Photocatalysts and Photocatalytic Degradation of Chloramphenicol

NIU Jinfen, YAO Binghua, WEI Jia, YU Xiaojiao

(Faculty of Science, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

Abstract: The anatase TiO₂ was prepared by steam heating method. AgCl nanoparticles were then loaded onto the TiO₂ via deposition-precipitation, and some of the Ag⁺ particles were reduced to Ag particles by photo reduction method. Ag@ AgCl supported TiO₂ plasma photocatalysts can be obtained. The products are characterized by XRD, TEM and DRS spectroscopy. The photocatalytic activity is evaluated using chloramphenicol (CAP) degradation under UV and visible light irradiation. The results indicate that the Ag@ AgCl supported TiO₂ plasma photocatalysts significantly improve the photocatalytic degradation of CAP performance. The degradation rate is about 95% after high-pressure mercury lamp irradiation of CAP solution of 50 mg/L for 30 min, and 60% after Xe lamp irradiation of CAP solution of 50 mg/L for 180 min.

Key words: photocatalytic; TiO₂; Ag; plasma; chloramphenicol; degradation

近年来, 抗生素被视为一类重要的新型污染物而成为国际研究的前沿课题^[1]。在众多的抗生素中, 氯霉素(Chloramphenicol, CAP)是一种广谱性抗生素, 在环境水体中难以微生物降解, 属于持久性污染物。目前对于氯霉素类污水处理的工艺主要包括吸附、微滤、以及光催化技术^[2]。TiO₂ 是目前研究最多的一种光催化材料, TiO₂ 光催化具有反应条件

温和, 设备简单, 二次污染小, 特别是对难降解有机物具有很好的氧化分解作用。Zhang^[3]应用 design expert 软件研究了 TiO₂ 处理氯霉素污水的工艺反应条件。Chatzitakis 等^[4]比较了用 ZnO 和 TiO₂ 光催化降解氯霉素的情况, 并且分析了氯霉素降解过程的中间产物。

2008 年 Awazu 等^[5]制备了具有表面等离子体

收稿日期: 2011-06-25

基金项目: 陕西省科技厅社发攻关基金资助项目(2011K17-03-02); 高等学校博士点学科专项科研基金资助项目(20096118110008); 西安市科技创新支撑计划基金资助项目(CXY09025(1)); 陕西省教育厅基金资助项目(09JK674); 西安理工大学优秀博士学位论文研究基金资助项目(108-211005); 西安理工大学青年科学研究计划基金资助项目(108-211011)。

作者简介: 钮金芬(1980-), 女, 新疆吐鲁番人, 博士生, 研究方向为水污染控制。E-mail: niujinfen@xaut.edu.cn。
姚秉华(1957-), 男, 甘肃景泰人, 教授, 博导, 研究方向为环境化学。E-mail: bhyao@xaut.edu.cn。

效应的 Ag@SiO₂@TiO₂ 薄膜,研究表明 Ag 与 TiO₂ 结合后光吸收效应显著增强,从而使催化剂光催化活性大大提高。近期有关于 Ag/AgX(X=Cl⁻,Br⁻,I⁻)作为光催化剂的研究越来越多,他们被称为表面等离子体光催化剂,是降解有机染料效果优异的一类催化剂。研究表明 Ag/AgX 结构的催化剂不仅是一类有效的催化剂而且是很好的共催化剂,它们在光催化过程中可以有效地分离电子-空穴,AgX 在可见光照射下是主要的光活性物种,而单质态的 Ag⁰ 可以有效地抑制 AgX 的分解,从而使得它们在与半导体催化剂复合时能使半导体光催化剂的催化效果显著增强^[6-7]。但到目前为止,应用 Ag@AgCl 等离子体负载 TiO₂ 光催化剂进行抗生素氯霉素降解的研究还鲜见报道。

本研究制备了 Ag@AgCl 等离子体负载 TiO₂ 的光催化剂,研究其对氯霉素的光催化降解性能,并对降解作用机理及氯霉素的降解过程机理进行探讨。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

本研究所用试剂硫酸钛,尿素,硝酸银,氯化钠均为分析纯,高纯水为自制。光催化反应装置为自制。

1.2 表征方法

采用 XRD-7000s X 射线衍射仪(XRD,日本岛津)对样品进行晶相分析,管电流 30 mA,管电压 40 kV,扫描速度 10 (°)·min⁻¹;采用 JEM-3010 型高分辨透射电镜(TEM,日本电子)观察样品的形貌和粒径大小;在 UV-2102PC 型紫外可见分光光度计(上海尤尼柯)测量氯霉素吸光度;采用 TU-1901 型紫外-可见光谱仪(普析通用公司)测量紫外-可见漫反射光谱(DRS);漫反射谱测量时用 BaSO₄ 做参比。

1.3 催化剂的制备

1.3.1 TiO₂ 的制备

纳米 TiO₂ 光催化剂的制备采用蒸汽热法,制备过程为:将 4.32 g Ti(SO₄)₂ 与尿素按照 1:10 的摩尔比加入到装有 10 mL 水的 25 mL 内胆,待固体充分溶解后,置于装有 20 mL 蒸馏水的内衬有聚四氟乙烯的高压反应釜(100 mL)中密封,在 180 °C 下水热反应 4 h,待冷却至室温后,取出离心,洗至无 SO₄²⁻(用 BaCl₂ 检验),80 °C 干燥 6 h,待用^[8]。

1.3.2 Ag 掺杂 TiO₂ 的制备

称取 1 g 制得的 TiO₂ 倒入烧杯中,加 10 mL 去

离子水于室温超声 10 min,加入 10 mL 0.1 mol/L AgNO₃ 溶液,超声 10 min 后室温下搅拌 20 min,抽滤后加入 10 mL 0.1 mol/L NaCl 溶液并超声 10 min,室温搅拌 20 min,过滤,用去离子水洗净,得到的粉末于 100 °C 干燥 10 h 后,在氙灯下照射 10 min,使生成的 AgCl 中部分 Ag⁺ 在光照下还原成 Ag⁰,得到负载 Ag/AgCl-TiO₂ 纳米粒子的表面等离子体光催化剂^[9],将此催化剂记为 Ag@AgCl-TiO₂,将未光照的试验样品记为 AgCl-TiO₂。只加 AgNO₃ 而未加入到 NaCl 溶液中的样品,进行相同条件的照射,所的催化剂记为 Ag-TiO₂。由实验所制备的三种催化剂来综合考察 Ag 及 AgCl 在催化剂中的作用。

1.4 光催化降解实验

采用自制的光催化反应装置进行光催化实验。光催化降解所用装置由光源(高压汞灯,125 W,置于反应装置中心)、反应器(石英试管,长 22.0 cm,直径为 2.0 cm,距离光源 8cm)、光源冷却循环水装置、通气管等构成。反应器的内部贴有铝箔,起到反光和防止外界紫外光线从器壁透入的作用,反应时,将通气管插入石英管底部,管口处用穿孔橡皮塞固定。通过流量计来调节气流量大小,通气量大小为 1.8 L/min,以保持催化剂始终处于悬浮态。降解实验前,在反应器中加入 50 mL 质量浓度为 5 mg·L⁻¹的氯霉素溶液和一定量的催化剂(催化剂投加量为 1.0 g/L),于无光照下鼓气 10 min,待吸附达到平衡时,打开光源,开始计时,每隔一定时间取一次样,将降解液离心分离后取上层清液测定溶液在波长 278 nm 处的吸光度,以氯霉素的降解率 η 来评价该催化剂的活性。降解率的计算公式为:

$$\eta = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100\%$$

其中, A_0 和 A_t 分别为氯霉素溶液在初始和反应时间为 t 时溶液于波长 278 nm 处的吸光度^[10]。

2 结果与讨论

2.1 XRD 晶型分析

图 1 给出了纯 TiO₂、Ag-TiO₂、AgCl-TiO₂ 和 Ag@AgCl-TiO₂ 的 XRD 谱图。由图 1 可知,四种催化剂都具有锐钛矿型 TiO₂ 的特征 2θ 角,即,25.4°、37.8°、48.1°、53.9°及 62.8°,其峰位与标准 PDF 卡(89-4921)一致,因而四种催化剂都具有锐钛矿型 TiO₂ 的晶型。根据 Scherrer 公式计算出纯 TiO₂ 的平均粒径为 14.81 nm。由图中 AgCl-TiO₂ 的 XRD 图可知,该催化剂由 AgCl 及锐钛矿 TiO₂ 组成。500 W Xe 灯照射 10 min 后的 Ag-TiO₂ 和 Ag@AgCl-TiO₂

样品中出现了 Ag 峰,对比 Ag 的标准 PDF 卡(65-8428)知,在 2θ 角为 43.8° 、 63.7° 处的衍射峰,分别对应于立方相 Ag 的(200)及(220) 2 个晶面。相对于其它相的衍射峰,样品 Ag@AgCl-TiO₂ 有两处较弱的 Ag 峰,说明光照条件下 AgCl 只有一部分 Ag⁺ 被还原为 Ag,并且在 Ag@AgCl 等离子体负载 TiO₂ 光催化剂中有 Ag 与 AgCl 共同存在的结构。

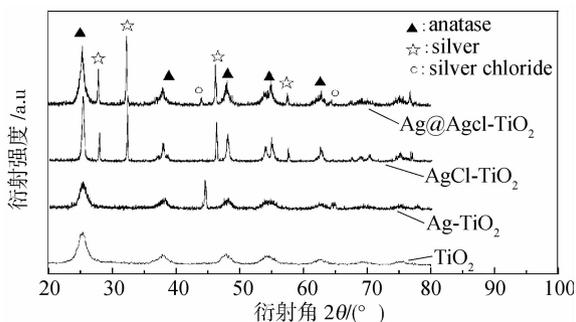
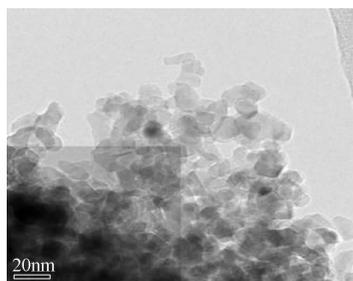


图1 不同样品的 XRD 谱图

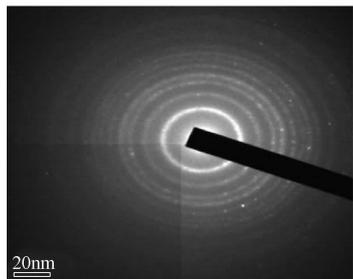
Fig. 1 XRD patterns recorded for different samples

2.2 形貌分析

由图 2(a)可以看出,实验制备出的 TiO₂ 为一些圆形和椭圆形的颗粒,粒径为 10 ~ 15 nm,与前文 2.1 根据 Scherrer 公式计算出的粒径一致。图 2(b)为其对应的选区电子衍射(SAED)图,衍射环半径值与标准 PDF 卡(89-4921)完全一致。由沉积 AgCl 及光还原后制备的 Ag@AgCl-TiO₂ 的 TEM 图(图 3(a)),可以看出,图中有一些黑色的大颗粒和小颗粒共同存在。由图 2(a)可知,小颗粒应该是 TiO₂,



(a) TiO₂的TEM图

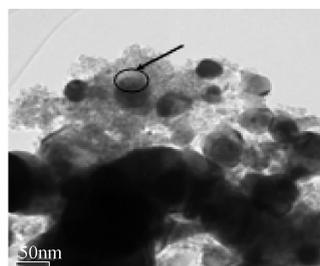


(b) TiO₂的SEAD图

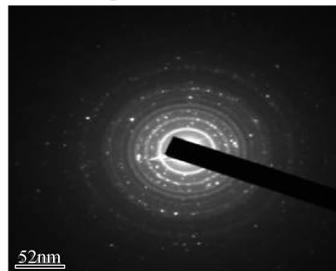
图2 TiO₂ 催化剂的 TEM 和 SEAD 图

Fig. 2 TEM and SEAD images of TiO₂ photocatalysts

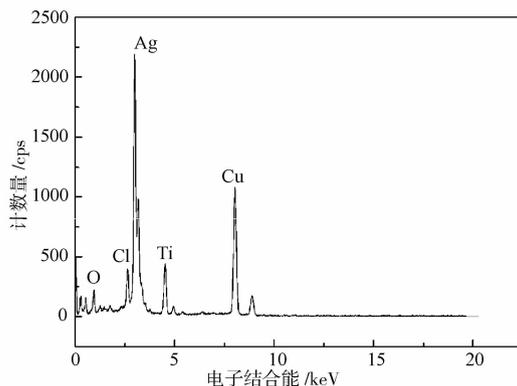
TiO₂ 颗粒的粒径和形貌没有改变。为了判断大颗粒是否是 Ag 的颗粒,又对黑色大颗粒进行了选区电子衍射(SAED)和能谱(EDS)分析,见图 3(b)和 3(c)。图 3(b)中根据衍射环半径可以判断出样品中 Ag,AgCl 和 TiO₂ 三种晶体共同存在,结合能谱图(图 3(c))可以看出样品中 Ag 的含量最高,所以判断 TiO₂ 周围的黑色大颗粒为 Ag 颗粒。



(a) Ag@AgCl-TiO₂的TEM图



(b) Ag@AgCl-TiO₂的SEAD图



(c) Ag@AgCl-TiO₂的EDS图

图3 Ag@AgCl-TiO₂ 催化剂的 TEM 图、SEAD 图和 EDS 图

Fig. 3 TEM, SEAD and EDS images of Ag/AgCl-TiO₂ photocatalysts

2.3 紫外-可见漫反射光谱(DRS)分析

为了考察 Ag@AgCl-TiO₂ 光催化剂的光吸收特性,对所制备的 TiO₂ 和 Ag/AgCl-TiO₂ 催化剂进行固体紫外-可见漫反射测试,结果见图 4。由图 4 可见,相对于 TiO₂ 而言,催化剂 Ag/AgCl-TiO₂ 在波长 400 ~ 700 nm 间有很强的吸收带,根据其吸收边可估算该产物的带隙,估算公式为 $E_g = 1240/\lambda_g$,其中 E_g 和 λ_g 分别表示材料的带隙和其漫反射边延长线

(单位为 eV)与横轴交点处的波长值(单位为 nm)。则 Ag/AgCl-TiO₂ 带隙为 2.98 eV, 比 TiO₂ 带隙(3.1eV)窄。说明该催化剂在光照射下, 价带电子也可发生 $\pi-\pi^*$ 跃迁而跃入导带, 在价带留下空穴, 最终使光能的利用率和量子效率得到极大提高^[10]。因此, 所制备的 Ag@ AgCl-TiO₂ 有望在可见光下表现出较好的光催化性能。

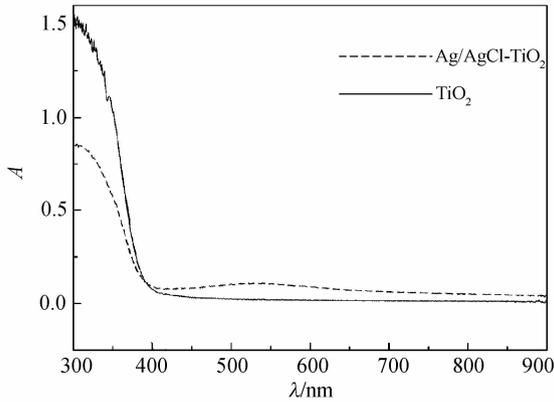


图4 TiO₂ 和 Ag@ AgCl-TiO₂ 光催化剂的紫外可见漫反射谱图

Fig. 4 UV-Vis diffraction spectra of TiO₂ and Ag@ AgCl-TiO₂ photocatalysts

2.4 催化性能实验

为了比较在相同实验条件下不同催化剂光催化降解氯霉素水溶液的反应结果, 进行了无催化剂、TiO₂、Ag/TiO₂、AgCl-TiO₂ 和 Ag@ AgCl-TiO₂ 五种催化剂在高压汞灯下降解 50 mg/L 氯霉素的光催化实验(催化剂投加量为 1.0 g/L)。图 5 为不同催化剂对氯霉素溶液的降解率随反应时间的变化关系图。由图 5 可见, 在四种催化剂中 Ag@ AgCl-TiO₂ 催化剂对氯霉素的降解最快最好, 30 min 的降解率可达 95%。纯 TiO₂ 在 60 min 内对氯霉素的降解率只有 70%, 而 Ag/AgCl-TiO₂ 催化剂在 10 min 内对氯霉素的降解率可以达到 50%, AgCl-TiO₂ 催化剂在 20 min 后降解率可以达到 50% 以上, 在前 40 min, AgCl-TiO₂ 的催化能力随时间呈直线增长趋势, 是因为在光降解的过程中由于紫外光照的原因, AgCl 会有部分被光还原成为 Ag⁰, 而成为 Ag@ AgCl-TiO₂ 光催化剂。在降解 40 min 之后, Ag@ AgCl-TiO₂ 与 AgCl-TiO₂ 的催化能力相差不大都在 90% 以上。Ag-TiO₂ 催化剂的降解能力相对于 TiO₂ 提高不大。实验结果充分说明, 光催化降解氯霉素是 Ag-AgCl-TiO₂ 三者之间协同作用的结果。为了考察所制备 Ag@ AgCl-TiO₂ 等离子体光催化剂在可见光下对氯霉素的催化效果, 利用 Xe 灯为光源进行可见光下

氯霉素的光催化剂降解实验, 结果见图 6。由图 6 可知, 氯霉素在可见光下无法自行降解。在图 6 所示的其他催化剂作用下降解 180 min 时, Ag@ AgCl-TiO₂ 催化剂对氯霉素的降解能力最好, 降解率达到了 60%; 单纯使用 TiO₂ 则降解率仅为 13%; AgCl-TiO₂ 与 Ag-TiO₂ 的催化能力相差不大, 分别为 32% 和 28%。

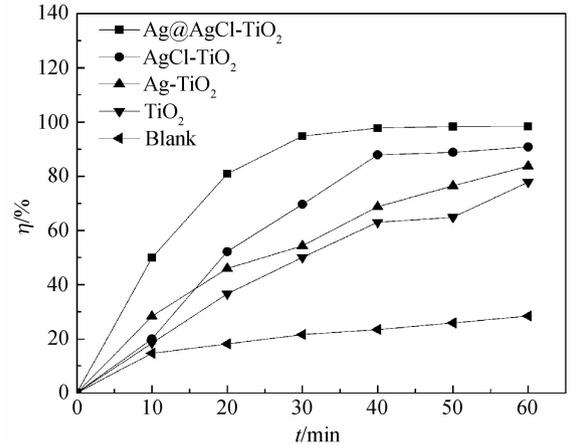


图5 高压汞灯下不同催化剂对氯霉素的降解率图
Fig. 5 Photocatalytic degradation of chloramphenicol over different samples under UV light irradiation

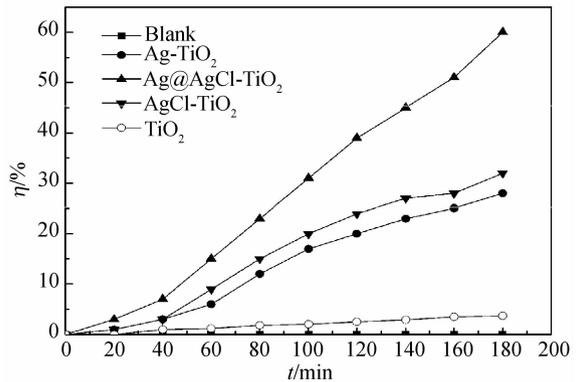


图6 Xe 灯下不同催化剂对氯霉素的降解率图
Fig. 6 Photocatalytic degradation of chloramphenicol over different samples under visible light irradiation

2.5 降解机理分析

由以上实验分析结果, 结合 Tatsuma 等提出的等离子体激发产生电子-空穴分离的机理, 可以推测出制备的 Ag@ AgCl-TiO₂ 的降解作用机理为: 在光照射下样品中的 Ag 在表面等离子体共振效应下产生光生电子-空穴, 由于在 Ag 与 TiO₂ 间存在的 Schottky 势垒, 易使光生电子自 Ag 颗粒转移至 TiO₂ 导带。导致光生电子和空穴有效地分离开, 捕获电子后的 TiO₂ 进一步与吸附在催化剂周围的 O₂ 分子反应, 生成 $\cdot\text{O}_2^-$, $\cdot\text{O}_2^-$ 经过一系列反应生成具有强

氧化能力的·OH,最终降解氯霉素分子^[11]。与此同时,Ag的光生空穴具有很强的氧化能力可以使氯霉素分子氧化,与此同时空穴与表面AgCl结合后得到空穴的Cl⁻氧化成Cl⁰,具有很高的活性,一定程度上也可以氧化氯霉素分子,同时自身被还原为Cl⁻。结合前文的降解动力学讨论,光催化降解氯霉素的过程机理为:氯霉素分子被吸附在催化剂表面上,在催化剂表面发生化学反应,生成的反应产物脱附离开催化剂表面又进入溶液内部,留下更多的催化剂表面活性点位,其他的氯霉素分子继续吸附在留下的催化剂表面活性点位发生光催化降解。

3 结 论

利用蒸汽热法制备纯锐钛矿型TiO₂,采用沉积-沉淀法和光还原法制备了Ag@AgCl-TiO₂离子体光催化剂。结果表明,Ag及AgCl对可见光都有响应,其中Ag等离子体共振效应产生电子-空穴,电子转移到TiO₂导带从而进一步反应生成·OH,而空穴与AgCl反应中的Cl⁻反应生成活性Cl⁰,以对有机物进行降解。最终使得Ag@AgCl-TiO₂光催化剂表现良好的光催化活性。对20 mg/L氯霉素在高压汞灯下照射30 min,其降解率可达95%;Xe灯下照射180 min,其降解率可达60%。

参考文献:

- [1] 胡洪营,王超,郭美婷.药品和个人护理用品(PPCPs)对环境的污染现状与研究进展[J].生态环境,2005,14(6):947-952.
Hu Hongying, Wang Chao, Guo Meiting. The present status of environmental pollution by pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) [J]. Ecology and Environment, 2005, 14(6): 947-952.
- [2] 阳海,安太成,李桂英,等.光催化技术降解水中环境药物的研究进展[J].生态环境学报,2010,19(4):991-999.
Yang Hai, An Taicheng, Li Guiying, et al. Recent advances in photocatalytic degradation of aquatic environmental pharmaceuticals [J]. Ecology and Environmental Sciences, 2010, 19(4): 991-999.
- [3] Zhang Junwei, Fu Dafang, Xu Yunda, et al. Optimization of parameters on photocatalytic degradation of chloramphenicol using TiO₂ as photocatalyst by response surface methodology [J]. Journal of Environmental Sciences, 2010, 22

(8):1281-1289.

- [4] Chatzitakisa A, Berberidoua C, Paspaltsisb I, et al. Photocatalytic degradation and drug activity reduction of Chloramphenicol [J]. Water Research, 2008, 42: 386-394.
- [5] Awazu K, Fujimaki M, Rockstuhl C, et al. A plasmonic photocatalyst consisting of silver nanoparticles embedded in titanium dioxide [J]. Journal of the American Chemical Society, 2008, 130(5): 1676-1680.
- [6] Xu Yuanguo, Xu Hui, Li Huaming, et al. Enhanced photocatalytic activity of new photocatalyst Ag/AgCl/ZnO [J]. Journal of Alloy and Compound, 2011, 509: 3286-3292.
- [7] Zhang Yanhui, Tang Zirong, Fu Xianzhi, et al. Nanocomposite of Ag-AgBr-TiO₂ as a photoactive and durable catalyst for degradation of volatile organic compounds in the gas phase [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2011 (106): 445-452.
- [8] 杨静,邓安平,黄应平,等.纳米TiO₂低温制备及光催化降解有毒有机污染物[J].分子催化,2009,23(2):178-184.
Yang Jing, Deng Anping, Huang Yingping, et al. Low-temperature preparation of nanometer TiO₂ and photo-degradation of toxic organic pollutants [J]. Journal of Molecular Catalysis (China), 2009, 23(2): 178-184.
- [9] 温艳媛,丁昆明. Ag@AgCl 修饰的锐钛矿相 TiO₂ 纳米管的制备及其光催化性能 [J]. 催化学报, 2011, 32(1): 36-45.
Wen Yanyuan, Ding Hanming. Preparation and photocatalytic activity of Ag@AgCl modified anatase TiO₂ nanotubes [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2011, 32(1): 36-45.
- [10] 马占营,姚秉华,柳敏,等.单斜晶型钒酸铋空心纳米球的制备及其光催化性能 [J]. 分子催化, 2010, 24(6): 549-555.
Ma Zhanying, Yao Binghua, Liu Min, et al. Synthesis of hollow BiVO₄ nanospheres with monoclinic scheelite structure and their photocatalytic property [J]. Journal of Molecular Catalysis (China), 2010, 24(6): 549-555.
- [11] 王恩华,刘素文,李堂刚,等. Ag@AgI 等离子体负载 TiO₂ 酸蚀纳米带的制备及可见光光催化性能的研究 [J]. 无机化学学报, 2011, 27(3): 537-541.
Wang Enhua, Liu Suwen, Li Tanggang, et al. Ag@AgI supported TiO₂ acid corrosion nanobelts plasma photocatalyst: synthesis and visible light photocatalytic performance [J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2011, 27(3): 537-541.

(责任编辑 李虹燕)