

摘 要

AgCl 过去作为感光材料进行过大量研究, 而近年的研究发现 AgCl 与其他 N 型半导体如 TiO_2 相似, 在近紫外光照射的条件下也产生光生电子和空穴, 将水分解为 O_2 和 H_2 。而最新的研究发现 AgCl 可作为光催化剂利用光能降解污水中的有机污染物。本文系统研究了以 AgCl 作为在光催化剂, 光催化降解水中对硝基苯酚、甲基紫等有机污染物的降解效果和影响因素, 结果表明 AgCl 可利用可见光有效降解水中有机污染物, 对硝基苯酚和甲基紫的光催化降解动力学均为一级反应, 降解速率常数分别为 0.03372 和 0.2838。研究表明 AgCl 作为光催化剂性质较为稳定, 在反应前后未发生化学变化, 可反复使用。实验还发现 AgCl 催化剂在紫外光照射下, 可生成少量银原子簇, 这些银原子簇起到了所谓的杂化作用, 降低 AgCl 的带隙能, 使 AgCl 发生敏化, 可更有效的利用可见光。正是由于 AgCl 的敏化, 其在可见光条件下对有机污染物的光催化降解效果优于 TiO_2 。实验还考察了催化剂用量、污染物浓度、照射光源以及介质酸度等对污染物降解效果的影响, 结果表明有机物的降解率随着催化剂用量的增加而提高, 随有机物浓度的升高而降低, AgCl 的光催化性能基本不受介质酸度的影响。

本文还研究了 Ag^+ 光催化氧化活性艳红 K-2BP、二苯基碳酰二肼等。实验表明, 在 Ag^+ 存在下, 在可见光照射下活性艳红 K-2BP 水溶液可有效脱色, 并对其可能的机理进行了讨论。研究还发现在 Ag^+ 存在下, 无色的二苯基碳酰二肼在光照下可氧化生成红色的二苯卡巴脎, 后者极易被三氯甲烷萃取而进入有机相, 其吸光度与 Ag^+ 的浓度呈良好的线性关系。基于此建立了一种新型的 Ag^+ 的分析测定方法。

关键词: AgCl; Ag^+ ; 光催化; 降解; 有机污染物

Abstract

Silver chloride has been extensively studied which have helped to understand and greatly improve the photography process. The electron-hole pair on AgCl catalyzer was found by scientists during the processes of water was splitted into O₂ and H₂ when illuminated with UV radiation recently, which is similar to n-semiconductor TiO₂. The lately study show that silver chloride can degradate organic contamination in water and it rather serves as photocatalyst in the degradation processes. In this paper, the photocatalytic degradation of p-nitrophenol and active red K-2BP with AgCl was studied and the influence factors such as pH, concentration and light source also discussed. It was found that p-nitrophenol and active red K-2BP were degraded effectively by AgCl when illuminated with visible light. The degradation kinetics of p-nitrophenol and active red K-2BP was found to be first-order, the degradation rate constants(k) are 0.03372 and 0.2838 respectively. It was show that sensitized AgCl catalyst has the same property before or after the degradation experiment, it rather serves as photocatalyst during the experiments and can be reused. AgCl can be decomposed partly into Ag clusters easily when illuminated with UV radiation, the silver clusters probably act in a similar way as the so-called impurities and make AgCl more sensitive of light. So AgCl presents more excellent photocatalytic properties Compared with TiO₂. The effects of the quantity of photocatalyst, the concentration of p-nitrophenol, the light source and the acidity of medium were studied in the experiments. The degradation rate rised with the quantity of photocatalyst increased and deduced with the concentration of p-nitrophenol increased, But the photo-character of AgCl is not influenced by the acidity of medium.

We also studied the photocatalytic action of Ag⁺ on the oxidation of active red K-2BP and diphenylcarbazine in this paper. Active red K-2BP can be degraded effectively in the presence of Ag⁺ and the possible mechanism was discussed. During the experiment of diphenylcarbazine's degradation we found that, illuminated with UV radiation

diphenylcarbazine can react with Ag^+ to produce diphenylcarbazone and the absorbency of diphenylcarbazone has good liner ship with the concentration of Ag^+ when diphenylcarbazone be extractioned into organic phase by thrichloromethane, and based on this we set up a new way of Ag^+ 's detection.

Key words: silver chloride; silver ion; photocatalysis; degradation; organic pollutants

原创性声明

本人郑重声明：所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的科研成果。对本文的研究作出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本人完全意识到本声明的法律责任由本人承担。

论文作者签名：于浩政 日期：2006.5.30

关于学位论文使用授权的声明

本人完全了解济南大学有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留或向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅和借鉴；本人授权济南大学可以将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存论文和汇编本学位论文。

(保密论文在解密后应遵守此规定)

论文作者签名：于浩政 导师签名：王 日期：2006.5.30

第一章 文献综述

1.1 光催化技术的研究现状

光能转化成热能和电能的应用已司空见惯,如太阳能热水器、太阳能电池等,其实光也可以转化为化学能^[1-3],光催化技术就是利用这一原理的新兴技术。光催化是以光作能源,以催化剂作“媒介”的化学反应过程,即光通过催化剂将其能量传递给水或者其他的反应物使之激发并发生化学变化^[4]。近三十年来大量的探索研究证实,通过光催化方法在室温下可将水分解为氧气和氢气,很容易将有机物氧化成二氧化碳和水。光催化剂的这种神奇功能为解决日益突出的能源和环境问题打开了一扇明亮的窗户。

光催化现象的发现于二十世纪70年代,几位日本科学家借鉴植物的光合作用原理设计了一个太阳光伏打电池。他们把一个n型半导体材料二氧化钛制作的电极和一个金属铂作电极插入水中,并在外部将两电极用导线相连,发现当用波长低于415纳米的光照射二氧化钛电极时,外电路将产生一个由铂电极流向二氧化钛电极的电流,同时在二氧化钛电极上有氧气释放,铂电极上有氢气释放。这一现象表明在无外电源的情况下,仅利用光辐照也可以使水分解为氧气和氢气。按热力学原理,水是极难分解的稳定化合物,而这种光伏打电池之所以能使水在室温下分解,是因为作为阳极的二氧化钛在光照时产生了有极高氧化还原能力的空穴将水氧化为氧气,电子通过外回路传到另一个铂电极将氢离子还原为氢气,也就是半导体材料吸收光能产生电子-空穴对,并分别在两极发生还原和氧化反应。显然,在上述的光致半导体分解水的过程中,半导体仅作为一种媒介,其在反应前后没有变化,但借助它将光能转化成了化学反应的推动力,所以半导体起的是与催化反应中催化剂相类似的作用。随后的大量研究发现,不用外电路,直接将沉积有金属铂的二氧化钛粉末悬浮于水中,在光照下也能导致水的分解。光催化正是在这个实验基础上发展起来的^[5]。然而,光催化分解水的实验日前仅局限于实验室,估计这一技术达到实用化尚需要30-50年时间,主要障碍是分解效率比较低,用现有的催化剂制氢成本太高,许多科学家正为之努力,或许要不

了这么长时间人们就能用上干净清洁的氢能源^{[6][7]}。

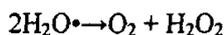
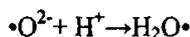
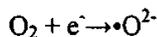
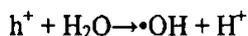
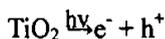
光催化的另一个重大应用就是环境污染的治理, 70年代后期的一系列偶然发现, 如溶入水中的多氯联苯、氰化物等可被二氧化钛光分解, 为光催化应用展现出了另一个广阔的前景^[8]。在各种环境污染中, 最普遍、最主要和影响最大的是化学污染, 因而有效地控制和治理各种化学污染物对人类赖以生存的土壤、水资源和大气环境的破坏是环境综合治理中的重点。目前具有代表性的化学污染处理方法主要有: 物理吸附法、化学氧化法、微生物处理法和高温焚烧法, 这些方法对环境的保护和治理起了重大作用。但是这些技术不同程度地存在着或效率低, 不能彻底将污染物无害化, 易产生二次污染; 或使用范围窄, 仅适合特定的污染物的处理; 或能耗高, 不适合大规模推广等方面的缺陷。因而开发高效、低能耗、适用范围广和有室温深度氧化能力的化学污染物清除技术一直是环保技术追求的目标^[9]。光催化技术就是在这样的背景下逐步发展起来的一门新兴环保技术。

1.2 半导体的光催化技术的研究

在众多的半导体光催化剂(TiO₂, ZnO, Fe₂O₃, CdS)中, TiO₂以其无毒、催化活性高、稳定性好、价廉易得等特点受到人们的重视^[10]。利用其对水中有机污染物进行光催化降解, 最终生成无毒无味的CO₂、H₂O及一些简单的无机物, 因此, 该技术在污水处理方面具有广阔的应用前景。

1.2.1 半导体的光催化机理

半导体粒子具有能带结构^[11], 一般有填满电子的低能价带(Valence band, VB)和空的高能导带(conduction band, CB)构成, 价带和导带之间存在禁带。当用能量等于或大于禁带宽度(E_g)的光照射半导体时, 价带上电子(e⁻)被激发跃迁到导带, 在价带上产生相应的空穴(h⁺), 并在电场作用下分离并迁移到离子表面。光生空穴有很强的得电子能力, 具有强氧化性, 可夺取半导体颗粒表面被吸附物质, 如溶剂中的电子, 使原本不反应的物质被活化氧化, 而电子受体通过接受表面的电子而被还原, 光生电子也可与水或氧反应, 生成羟基自由基。活泼的羟基自由基可以把难降解的有机物氧化为CO₂和H₂O^[12]。光催化机理可用下式说明:



羟基自由基是光催化反应的一种主要活性物质,对光催化氧化起决定作用,吸附于催化剂表面的氧及水合悬浮液中的 OH^- 、 H_2O 等均可产生该物质^[13]。氧化作用既可以通过表面键和羟基间接氧化及粒子表面捕获空穴氧化,也可以在粒子内部或颗粒表面经价带空穴直接氧化,或同时起作用,视具体情况有所不同。

TiO_2 在光照条件下能够进行氧化还原反应就是由于其电子结构特点为一个满的价带和一个空的导带^[14]。当光子能量达到或超过其带隙能时,电子就可从价带激发到导带,同时在价带产生相应的空穴,即生成电子、空穴对。当存在合适的俘获剂时,电子和空穴的重新合并受到抑制,就会在表面发生氧化还原反应。价带空穴是良好的氧化剂,导带电子是良好的还原剂,电子一般与表面吸附的氧分子反应,空穴则与表面吸附的 H_2O 或 OH^- 离子反应形成具有强氧化性的羟基。活性羟基具有402.8MJ/mol反应能,高于有机物中各类化学键能,如C-C(83), C-H(99), C-N(73), C-O(84), H-O(111), N-H(93)因而能完全分解各类有机物,最终生成 CO_2 和 H_2O 。

1.2.2 纳米二氧化钛光催化性能的改良

TiO_2 光催化剂在实际应用中也有其缺陷:(1) TiO_2 光催化剂带隙能较宽,只能被波长较短的紫外线激发,仅占照射到地面太阳能射线的4%~6%,太阳能利用率较低;(2)光生载流子容易重新复合,导致光量子效率很低^[15-17]。为克服这两个缺点,人们使用各种手段对 TiO_2 进行表面改性研究^[18-22]。主要针对 TiO_2 进行过渡金属离子掺杂^{[23][24]}、贵金属表面沉积^[25]、半导体复合^{[26][27]}、表面光敏化^[28]、表面超强酸化^[29]等,对于特定的反应,其光催化量子效率或可见光的利用率有明显改善。

本实验室卢小琳对掺杂金属的纳米二氧化钛的制备、表征及性能做了大量研究,发现以活性艳红 K-2BP 作为目标降解污染物时,采用超声法制备的掺铁、银及铜的二氧化钛均比采用同样方法制备的纯二氧化钛的光催化活性有所提高。其中,在适当 PH 值条件下生成的掺铁二氧化钛较采用同样方法生成的纯二氧化钛光催化活性略有提高,而掺铜的二氧化钛的光催化效果明显优于掺铁二氧化钛。与此相对照,掺入 AgCl 可大幅度提高其光催化性,使降解速率提高数倍。其中的 AgCl 在光催化中起到重要作用,随着复合催化剂中 AgCl 含量的增加,光催化降解速率大幅度提高。

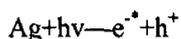
1.3 卤化银光催化性能的研究

1.3.1 银的感光动力学研究

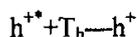
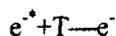
卤化银乳剂在曝光后发生一系列光物理与光化学反应^[30]。这些基本的反应过程包括:光吸收过程、陷阱捕获过程、重新复合过程、潜影的形成过程,并按照时间次序做如下排列:光吸收过程、陷阱捕获过程、重新复合过程、潜影的形成过程^[31]。在乳剂曝光后,由于这些过程都有光电子的参与,所以在这些反应过程之间存在着竞争,竞争的结果从整体上决定了自由光电子的衰减特性。而重新复合过程、潜影的形成过程两者之间竞争的结果就在很大程度上决定了乳剂的感光特性。

卤化银乳剂在曝光后,基本的反应关系式:

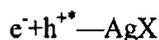
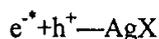
1) 光吸收过程:



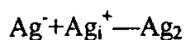
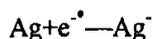
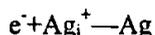
2) 陷阱捕获过程:



3) 重新复合过程:



4) 潜影的形成过程:



其中 e^{\cdot} 自由电子、 e^- 俘获态电子、T电子陷阱、 T_h 空穴陷阱、 h^{\cdot} 自由空穴、 h^+ 俘获态空穴、 Ag_i^+ 填隙银离子^[32-34]。

光电子与电子陷阱的基本反应过程：

- 1) $e^{\cdot} + D \rightarrow D^{\cdot}$ 。D为深电子陷阱(深度0.15eV以上)，该过程不可逆，表现为光电子快速衰减。
- 2) $e^{\cdot} + S \rightarrow S^{\cdot}$ 。S为晶粒表面的浅电子陷阱(深度为70~150meV)，该过程可逆，表现为较快速衰减。
- 3) $e^{\cdot} + VS \rightarrow VS^{\cdot}$ 。VS为极浅电子陷阱(深度为5~30meV)，该过程可逆，表现为衰减慢。

1.3.2 电子陷阱的作用

电子陷阱在卤化银乳剂的感光过程中具有至关重要的作用^[35]。卤化银乳剂的感光过程，就是在电子陷阱对自由光电子的捕获作用的基础之上进行的。绝大多数的潜影是在电子陷阱的位置上形成的(在增感中心的位置上也生成少量的潜影)。电子陷阱的数密度及其分布情况，在很大程度上决定了自由光电子的微观衰减动力学过程。掺杂剂、增感剂、碘含量、晶粒尺寸、晶粒形状、温度等各种参量正是通过影响电子陷阱的深度或密度分布来控制自由光电子的衰减过程的。非常浅的电子陷阱均分布在晶粒体积中，浅电子陷阱和深电子陷阱仅分布在晶粒表面，并和晶粒的面积与体积之比有关。对潜影的形成过程起作用的俘获态电子，主要是被非常浅的电子陷阱所捕获而形成的弱束缚态电子，这是因为填隙银离子具有大约0.02eV的电子结合能，主要与浅俘获态电子生成银原子。晶粒中生成的自由光电子很容易被非常浅的电子陷阱所捕获。但是落入这种陷阱中的光电子的热运动能足以使它逃离陷阱，使得晶粒中的自由光电子数目和浅俘获电子数目之间达到一种动平衡状态^[36-39]。同时在这种捕获和反捕获的过程中，不但被自由光电子占据的非常浅电子陷阱的数目达到了最大值，而且晶粒中

的自由光电子受到位于晶粒表面下的填隙银离子的吸引逐步移动到晶粒表面。到达晶粒表面的光电子被位于晶粒表面的电子陷阱所捕获。这种晶粒表面的捕获过程导致自由光电子和浅俘获电子的数目迅速减少，直到大多数表面电子陷阱被填充为止。

Kaneda^[40]研究发现，对于溴化银晶粒，微秒以下到微秒量级的光电子寿命不是由光电子和空穴之间的重新复合过程决定的，而是取决于光电子对陷阱的反捕获过程及俘获态电子与填隙银离子之间的结合过程这两个过程之间的竞争。

潜影形成过程中，并不是每个光生电子都能贡献于潜影的生成^[41]。光电子除了在浓集中心形成潜影外，也可以与光生空穴重新复合而消耗掉，也可能被深电子陷阱捕获而无助于形成潜影，也可能由于在一个晶体上形成多个潜影而浪费掉了，因为每个晶体上只要有一个潜影就可以在显影时发生催化还原过程，使整个晶体还原成金属银。要形成一个潜影，每个晶体大约要吸收10—30个光子。光子的利用率或潜影形成效率，只有0.1-0.3。潜影生成效率的高低，宏观表现为感光度等感光性能的高低；微观上讲，他们取决于光电子的利用率。要达到这个目标，关键在于：(1)使光电子与光空穴分离，阻止他们重新复合；(2)使潜影集中，防止在一个晶体上形成多个潜影。新型的掺杂剂可以起到这两个作用^[42]。一种是浅电子陷阱掺杂剂，浅电子陷阱可以起到暂时储存电子的作用，使这些电子既不会立即与光空穴复合而消耗掉，但也不足以将电子永久捕获。电子迁移到潜影浓集中心，使某个次潜影中心长大，这样就提高了光电子的利用率，据报道这种方法能使感光度能提高3倍以上^[43]。另一种是乳剂中掺羧酸盐(酯)有机化合物。它在晶体中作为空穴陷阱捕获空穴，同样达到了防止电子与空穴复合的目的。而且，在捕获空穴的同时所生成的CO₂⁻自由基可以再释放出一个电子，也就是说，理论上每吸收一个光子可以产生两个用于潜影生长的银原子，据报道这种方法可使感光度可提高10倍^[44]。但这些结果还有待于用光作用动力学过程的理论和实验方法加以分析和论证。

从以上分析可知，浅俘获电子的形成过程、潜影的形成过程都离不开自由光电子的参与，所以自由光电子的寿命及利用率与乳剂的感光性能有密切的关系。一般来说，对光不敏感的感光材料，自由光电子的寿命越长，其感光性能越好；而对光敏感的感光材料，自由光电子的寿命越长，其感光性能越差。

1.4 卤化银成像与非均相光催化比较

在光化学反应过程中有两个基本事件：一是接受光能，二是光化学反应本身。如果参加反应的物质只有一种，在光照条件下分解成组成它的各因素，即为光分解反应。卤化银颗粒经曝光形成潜影银的过程，就是卤化银光致分解产生银原子簇的反应过程。如果光化反应是在半导体催化剂存在下发生的，此即为光催化反应。尽管反应类型不同，但卤化银成像过程中的潜影形成和非均相光催化反应^[54]同属光化学反应，因此，非均相光催化和卤化银成象有许多共性。

金属具有连续的能级。与金属不一样，半导体有一个空能级区。从充满的价带的顶部到空带的底部叫带隙。半导体光激发涉及到光生电子由价带向导带的迁移问题，当半导体吸收等于或大于其带隙的光能时，即产生光电子从价带到导带的激发过程。

在半导体的光催化过程中，光诱导电子或空穴转移到半导体表面与表面被吸附的有机或无机物进行还原或氧化反应或进入溶液^[45]。如果化合物预先吸附在半导体颗粒表面上，电子或空穴的迁移过程是比较有效的。在表面，半导体可以将电子转移给受体，一般是含有空气溶液中的氧，空穴迁移到表面与给体电子相结合，是给体氧化，与电荷迁移到被吸附物的竞争过程是电子和空穴的复合过程。分离的电子和空穴可以在半导体的体相复合，也可以在半导体的表面复合，并放热。

半导体将光电子转移到被吸附物的能力由半导体能带位置和被吸附物的氧化还原电位来决定。从热力学角度看，受体电势能应低于半导体导带，即受体的电位应比半导体导带电位更正；给体电势能应高于半导体价带，即给体电位比半导体价带电位更负，以便将电子转移给空穴。

因此，在半导体光催化反应过程中，至少要满足三个条件：1)催化剂的电子结构要与被吸收光子的活性一致；2)半导体表面对反应物具有良好的吸附特性；3)电子或空穴与受体或给体的反应速度要大于电子与空穴的反应速度。

作为间接半导体，卤化银的光化作用同样涉及到带隙激发、电子与空穴的分离及注入问题。根据根据双原子分子的分子轨道理论，在卤化银晶体中，有 N 个 Ag^+ 的 $4s$ 轨道相互作用，形成 N 个遍及整个晶体的轨道。其中有 $N/2$ 个能量比 Ag^+ 的 $4s$ 轨道能量低的成键轨道，并且能量相互接近，组成 Ag^+ 的 $4s$ 能带。在讨论 AgX 晶体的能带时，

一般只考虑能量较高的Ag⁺的5s带(Ag⁺的5s是空的,称为空带或导带)和能量比Ag⁺的5s带低的Cl⁻的3p带,Br⁻的4p和I⁻的5p价带。例如,在AgCl中,导带是Ag⁺的5s,价带是Cl⁻的3p带。价带顶部的能量值相当于AgX的电离能,导带底部的能量相当于AgX晶体的电子亲和势,两者之差是禁带宽度^[46-48]。

价带电子受激跃迁过程是半导体研究中最重要光吸收过程。未增感的卤化银晶体的光诱导电子跃迁形成的吸收是本征吸收。Gurney-Mott的潜影形成理论所讨论的实际上是卤化银的本征吸收过程,潜影形成过程是光生电荷也复合的竞争。被捕获的光电子与光生空穴分离,吸引和还原间隙Ag⁺形成银原子,这个过程在同一位置形成银原子簇,潜影。

卤化银的曝光是一个光解过程,银离子被光还原为银原子,卤素被释放出来。这个过程的主要困难是卤化银仅吸收大于带隙的能量较大的光子,这在可见区仅占很小部分。而卤化银在可见光的感光特性才具有更使用价值,这是卤化银的增感问题。

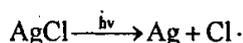
通过上述比较可以发现:

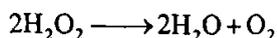
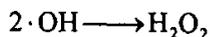
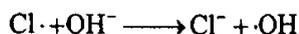
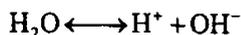
- 1)卤化银成像和半导体光催化反应的初始光化学反应具有相同的反应机理,但反应类型不同。前者是对光的储存与记录,半导体本身进行光解反应;后者是光的转换过程,是以光生电子和空穴作为还原剂和氧化剂,还原或氧化吸附在催化剂表面上的有机或无机物。
- 2)因为相同的光反应原理,卤化银和金属氧化物半导体的表面修饰,即提高光谱响应和效率的方法以及基本原理也是相似的。

1.5 氯化银光催化技术的研究现状

1.5.1 AgCl 催化光解水的研究

近年来,光催化胶体氯化银的研究已有很多报道。一些实验已证实了AgCl的光催化性。Ashokkumar^[49]等报道了利用氯化银和碘化银在近紫外条件下,对水进行光分解产生氧气和氢气。在反应过程中,氯化银在近紫外光条件下,价带上电子跃迁到导带上,能够产生大量的电子和空穴,空穴与氯离子进一步反应,生成次氯酸,次氯酸在银离子作用下,分解后产生氧气:





Stephan Glaus^[50]等人的研究证明,在包覆AgCl的电极上,水可以持续发生光催化氧化分解为氧气。Gion Calzaferri^[50]等人通过研究AgCl及Ag/AgCl的表面性质发现,通过自身感光度的增强,AgCl的光化学行为从紫外区域扩大到了可见光区域。Martin Lanz^[51]等人分别用沉淀法和电化学发制备了氯化银包覆电极,并分别用他们作为光催化分解水装置中的阳极,实现了对水的连续分解,并且在试验中发现,与沉淀法制备的氯化银包覆电极的性能相比,电化学法制备的氯化银包覆电极的性能更好。

与其他的光催化材料相比,AgCl能更有效的利用光源,这是由于在AgCl的表面吸附了部分Ag⁺的缘故,使AgCl的光吸收范围由紫外光区域扩大到了可见光区域,如图1-1^[51]:

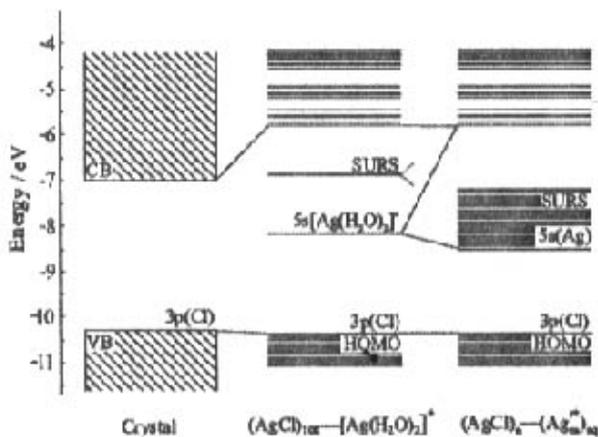
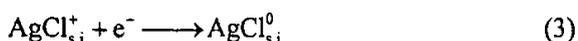
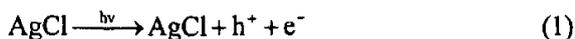


图1-1 AgCl晶体表面吸附一个[Ag(H₂O)]⁺簇与吸附数个[Ag(H₂O)]⁺簇的电子结构比较。他们中的一些已经被还原了,以(AgCl)_m⁺表示,其中r≤m表示。

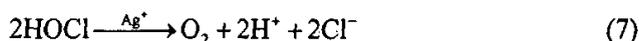
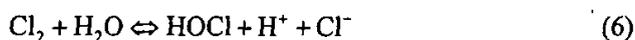
图1-1中给出的能级图,是由分子轨道法计算出的Ag⁺(H₂O)₂吸附在(AgCl)₁₀₈立方体的表面对AgCl的电子结构的影响。由上图可以看出,在吸附以前,AgCl价带与导带之间的带隙约为3.3ev,AgCl不吸收低于带隙迁移的光线,而这种迁移是在近紫外光的范围内的(380nm)。图中Ag⁺的5s轨道信号非常显著,当Ag⁺迁移到Cl⁻表面时这个信

号迅速增强, 这种表面性质(SURS)使AgCl最高填充轨道(HOMO)与最低空轨道(LUMO)之间的带隙缩小了1ev, 因此, AgCl的光催化行为从近紫外区扩展到了可见光谱范围内。AgCl这种自身感光度增强的现象正是由于表面吸附了银簇的原因。

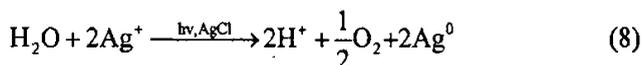
在光催化分解水的装置中, 包覆AgCl薄层的电极一般作为光电极的阳极, 在光照下, 反应机理如下^[52]:



AgCl的价带主要包括Cl的3P轨道, 导带主要来源于Ag⁺的5S轨道, 因此方程(1)中的光吸收主要是由Cl⁻向Ag⁺的电荷转移吸收。电子和空穴对也可能复合(方程2), 或他们被分离并分别被AgCl_{s,i}⁰(方程3)或Cl_s^{*}自由基(方程4)所捕获。下标s和i分别表示表面和内部的物种。Cl_s^{*}自由基可能重新复合生成Cl₂(方程5), 在合适的条件下, Cl₂也可以与水反应生成O₂, H⁺和Cl⁻, 如方程(6)和(7):



综合方程(1)-(7)得到:



由上述方程可以看出, 在微过量的Ag⁺的存在下, AgCl在反应过程中是不会被消耗掉的, 所以它在光催化氧化水的过程中起到了催化剂的作用。

如果方程(8)中的反应能在现实中实现, 那么光催化氧化水的过程中还原生成的单质银必须能再氧化为Ag⁺, 这一点可以用电化学的方法来实现。

在Martin Lanz^[53]等人研究的光协助法光催化氧化水的装置中, 通过阳极连接极化电势的方法, 在持续产氧的同时实现了被还原银的部分再氧化。

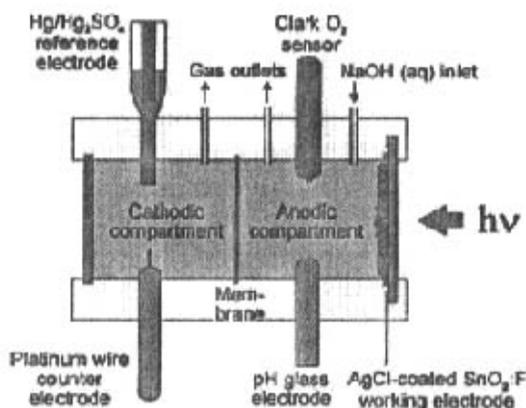


图1-2 用于光协助法分解水的光电化学池

如图1-2所示，是光协助法分解水的光化学池示意图。图中光电化学池被抗腐蚀性的阴离子交换膜隔成两部分：阳极室与阴极室。阳极池中用 SnO_2 电极基质的表面包覆 AgCl 薄层作为阳极，另一个池中用一根铂丝作为还原电极。同时，阳极池与阴极池各有一个玻璃PH电极与 $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ 参比电极。

Martin Lanz^[53]等人在光催化法分解水的过程中发现，水被氧化为 O_2 的同时，溶液中有部分 Ag^+ 被还原成单质银沉积在 AgCl 电极的表面，如果在 AgCl 电极连接一个合适的阳极极化电势就实现还原银的再氧化。根据Nernst方程计算可以得到相对于NHE标准电极来说， Ag^+ 的氧化还原电势为： $E[\text{Ag}^+/\text{Ag}_{\text{bulk}}^0]=+0.62\text{V}$ ，如果在光催化反应的同时 AgCl 电极上连接 $E=+0.64\text{V}$ 的极化电势，还原的银在理论上就可以被完全氧化了，同时，由水相对于NHE的氧化还原电势 $E[\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}]=+0.96\text{V}$ 可知，加在阳极的极化电势不会对水光催化氧化过程造成影响。

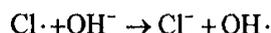
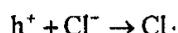
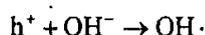
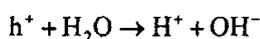
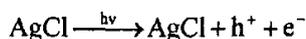
同时Stephan Glaus^[50]等人用计时电流法考察了 AgCl 光催化降解水的过程中 O_2 的信号与光电流的信号的关系。实验历时10.5小时，100分钟的光照时间与25分钟的遮光时间交替进行。Stephan Glaus等人发现，随着光照与遮光的交替进行， O_2 的信号与光电流的信号很好的吻合在一起，这个现象贯穿整个实验。这个实验充分证明了 AgCl 在光催化氧化水的过程中所起到的光催化剂的作用。

尽管到现在为止已经在实验室范围内实现了利用 AgCl 在可见光范围内光催化氧化水的目的，但在这个课题中仍存在许多问题需要解决。例如如何实现还原银最大限度的被再氧化及如何更有效的利用光源等。而且，由于 AgCl 本身的不稳定性，光照

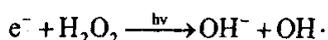
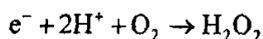
一段时间后其催化能力会逐渐减弱，如何提高 AgCl 包覆电极的光稳定性也是亟待解决的问题之一。

1.5.2 AgCl 光催化降解水中有机污染物的研究

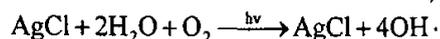
在 AgCl 光催化分解水的实验中科学家们发现，AgCl 在近紫外光照射的条件下也产生光生电子和空穴，与以往研究的二氧化钛光催化剂在催化过程中形成电子与空穴的过程是极其相似的。由此人们推断，氯化银在光催化降解污水中有机污染物的方面应该有与二氧化钛相似的机理^[54]：



在氧气存在的条件下：



整个反应过程可描述为：



汤斌^[54]等人利用硝酸银与氯化钠在水溶液中形成胶体氯化银，在近紫外条件下光催化胶体氯化银，使价带上的电子获得能量迁移到导带上，激发能量传递，产生高活性自由基。可实现对染料色素、环境荷尔蒙 17- β -estradiol 等有机污染物进行降解，并可对环境污染微生物进行消毒和杀菌。与同样条件下的氧化钛相比，降解速率有了很大的提高。此外，由于银离子和羟基自由基等方面的多重作用，对环境微生物具有非常强的杀菌作用，比利用二氧化钛的杀菌效果提高 100 倍以上。

宋成芳^[55]等人分别用不同浓度的 AgNO₃ 与 NaCl 溶液制备出不同粒子尺寸的 AgCl 薄膜，对五种有机色素(甲基橙，活性艳红，活性黄，直接翠兰，直接墨绿)进行降解

实验, 结果发现, 在太阳光照下30分钟之内, 五种有机色素的质量浓度均降为零。经比较, 在AgCl用量相同的基础上, 用浓度较小的AgNO₃与NaCl溶液制得的AgCl薄膜, 对甲基橙的降解效果最好。分析原因, 原料液浓度越小其制得的膜粒径越小, 粒子尺寸越小时比表面积越大, 越有利于反应物的吸附, 从而增大反应几率。文中还对AgCl薄膜与悬浮态AgCl对以上五种色素的降解结果进行了比较, 发现悬浮态AgCl具有更强的光催化活性, 原因是悬浮态AgCl具有较大的比表面积, 其利用光的效率高于AgCl膜。

另外, 张庆庆^[56]等人在AgNO₃溶液中添加NaCl溶液, 形成胶体悬浮液, 利用化学沉积法制备胶体氯化银膜。在近紫外条件下, 研究胶体氯化银膜的抗菌性能和光催化特性。结果表明, 胶体氯化银膜在近紫外条件下, 能够产生大量的羟基自由基, 对大肠杆菌和青霉菌显示了强大的杀菌特性。

除了AgCl单独作为光催化材料外, 还有人报道了Ag⁺/AgCl与其它材料共同构成的光催化材料。Veronica V. Vamathevan^[57]等人经过研究发现, 在二氧化钛表面担载适量的银后, 与纯的二氧化钛相比, 对蔗糖的降解率提高了将近300%。Martin Lanz^[51]等人的研究证明, 在包覆AgCl的电极上, 水可以持续发生光催化氧化分解为氧气。在微过量的Ag⁺存在下, AgCl层在将水氧化为氧气的反应中起到光催化剂的作用。在反应过程中, 包覆AgCl的电极的Ag⁺被还原成单质银后, 通过电极的阳极极化被重新氧化。电化学氧化还原反应与光化学水的氧化反应同时发生。

国伟林^[58]等人利用超声的方法制备了掺银的纳米二氧化钛, 同时以甲基橙为目标分子研究了所制备样品的催化性能, 结果表明, 甲基橙的降解百分率比用纯二氧化钛的降解率略有提高, 并且随着银掺杂量的增加而增大。卢小琳^[59]等人认为在在二氧化钛表面掺杂贵金属银能明显提高二氧化钛的光催化活性, 这主要是因为光生电子将在金属银上聚集, 减少了半导体表面上电子的数量, 从而减少了电子与空穴的复合。Kamat^[60]等人研究了Ag/AgCl复合半导体的光物理和光化学性质。结果发现复合结构AgCl颗粒的感光度较高, 这是因为复合结构的晶体更有利于光生载流子的有效分离。Yohichi Yamashita^[61]等人评价了担载在Al₂O₃上的Ag/Al₂O₃及AgCl/Al₂O₃在室温下对NO转化的光催化作用。实验结果表明, 与Al₂O₃及Ag/Al₂O₃相比, 在AgCl/Al₂O₃催化剂上可实现很高的NO_x光催化转化率。

在以往报道中, AgCl 多被用于提高照相技术方面的研究。AgCl 用于光催化分解水及降解有机物污染物是近几年研究工作的一个新发现。随着研究的深入, 人们发现, AgCl 在光催化降解有机污染物的方面有优于其它光催化剂的独特性能, 如今, 开发 AgCl 光催化材料已经引起越来越多人的注意。AgCl 作为一种新型光催化材料, 有着极其广阔的开发空间与应用前景, 但其催化机理和催化性能目前尚不清楚, 有待人们的进一步开发与利用。

参考文献:

- [1] 崔玉民, 朱亦仁, 何东宝. 用复相光催化剂 $\text{WO}_3 / \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 / \text{W}$ 深度处理造纸废水的研究[J]. 感光科学与光化学, 2001, 19(2): 51
- [2] 贺北平, 王占生, 张锡挥. 半导体光催化氧化有机物的研究现状及发展趋势[J]. 环境科学, 1994, 15(3): 80
- [3] Carey J H, Lawrence J, Tosine H M. Photodechlorination of PCB's in the presence of titanium dioxide in aqueous suspension[J]. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 1976, 16: 697-701
- [4] 陈旭, 王绪绪. 光催化技术. 福建环境, 2003, 20(1): 60-61
- [5] A. Mills., S. L. Hunte. An overview of semiconductor photocatalysis [J]. J. Photochem. Photobiol. A. Chem, 1997, 108: 1-35
- [6] Herrman J M. The Fifth International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy(Book of Abstracts)[C], Osaka, 1984: 15
- [7] Rominder P. S. Surt . et al. Heterogeneous photocatalytic oxidation of hazardous. Wat. Environ. Res. 1993, 65(5): 665-673
- [8] Vinodgopal K, Kamat P V. Enhanced Rates of Photocatalytic Degradation of A_2O Dye Using $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ Coupled Semiconductor Films[J]. Environ. Sci. Technol, 1995, 29(3): 841-845
- [9] 范少华, 崔玉民. 光催化技术在污水处理方面的应用. 化工进展, 2002, 21(5): 345-347
- [10] Deng H H, Lu Z H, Chen Y C. Photooxidation of organic impurities with titanium dioxide particles. [J]. Chem. Phys. 1998, 231: 95
- [11] 韩金霞, 崔玉民. 无机光催化技术研究进展. 化学试剂, 2004, 26(2): 76-80
- [12] 于向阳, 程继健, 杜永娟. 二氧化钛光催化材料. 化学世界. 2002. 11: 567-570
- [13] Fujiishima A , Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. Nature, 1972, 238(5358): 37-38
- [14] Linsebigler A L, Lu G Q, Yates J T. Photocatalysis on TiO_2 Surface: Principles, Mechanisms, and Selected results[J]. Chem. Rev., 1995, 95: 735-738
- [15] Kenneth S. Suslick, The Chemistry of Ultrasound. Encyclopedia Britannica: Chicago, 1994: 138-155

- [16] Kenneth S Suslick, Gareth J Price. Applications of ultrasound to materials chemistry[J]. Annu Rev. Mater Sci, 1999: 295-326
- [17] Okitsu K. Synthesis of Palladium Nanoparticles with Interstitial Carbon by Sonochemical Reduction of Tetrachloropalladate-(II) in Aqueous Solution [J]. J. Phys. Chem. B, 1997, 101 (28): 5470-5472
- [18] 徐锐, 童仕唐. 二氧化钛催化活性及其改性研究. 武汉科技大学学报(自然科学版)2001, 24(4)
- [19] 计兵, 陆瑞才, 张王瑛. 二氧化钛光催化剂的表面修饰. 湖南师范学院学报. 2002, 24(3): 28-31
- [20] 周铭. 纳米二氧化钛的研究进展. 塑料工业, 1996, 4: 36-38
- [21] 张海禄, 童仕唐, 王大春. 二氧化钛光催化剂的改性研究. 武汉科技大学学报(自然科学版), 2003, 26(3): 247-250
- [22] 彭峰, 任艳群. 提高二氧化钛光催化性能的研究. 现代化工, 2002, 22(10), 6-9
- [23] Choi W, Termin A, Hoffman M R. The role of metallic dopants in quantum -sized TiO₂: correlation between photocareactivity charge recombination dynamics[J]. J Physys Chem, 1994, 98(51): 13669-13679
- [24] Choi W., Temin A, Hoffmann M R. [J]. J. Phys. Chem. 1994, 98 (3): 13669-13674
- [25] Wei Chen, Weiping Cai, liang Zhang, et.al. Sonochemical Processes and Formation of Gold Nanoparticles within Pores of Mesoporous Silica. Journal of Colloid and Interface Science 238, 291-295(2001)
- [26] 李晓红, 颜秀茹, 张月萍等. TiO₂/ SnO₂ 复合光催化剂的制备及光催化降解敌敌畏[J]. 应用化学, 2001, 18(1): 32-35
- [27] Navio J A, Colan G, Trillas M, et al., Heterogeneous photo-catalytic reactions of nitrite oxidation and Cr(VI) reduction on iron-doped titanite prepared by the wet impregnation method[J]. Ap-pl. Catal.:B Environ 1998, 16 :187-196
- [28] 余锡宾, 圣全华, 罗衍庆, 等. TiO₂ 微粒的掺杂改性与其催化活性[J]. 上海师范大学学报, 2000, 29 (1): 75-82
- [29] 苏文悦, 付贤智, 魏可镁. 溴代甲烷在 SO₄²⁻/TiO₂ 上的光催化降解. 环境科学, 2001, 22(2): 91

- [30] 胡立良译.卤化银感光理论研究的新进展.影像技术, 2001, 2: 5
- [31] 傅广生,杨少鹏,李晓菁等.卤化银感光材料光作用动力学研究进展.感光科学与光化学, 2002, 20(1): 60-68
- [32] Kellogg L M. Measurements of photoelectron lifetimes in silver halide microcrystals using microwave techniques[J].J. Photogr.Sci.Eng., 1974 ,18 (4): 378-382
- [33] Takuji K. A new approach to estimation of depth of electron traps in AgBr emulsion grains on the basis of the Gurney-Mott model[J].J.Imaging Sci., 1989, 33 (4): 115-118
- [34] 傅圣利,岳军,刘素文. AgBr/1纳米粒子乳剂的制备及性能研究[J].感光材料, 1987, 3: 14-20
- [35] 王巍, 余青, 彭彦彬等.卤化银乳剂微晶结构与感光度的关系的初步分析.影像技术, 1996, 3, 8-17
- [36] 崔玉亭, 董红, 孟瑾.卤化银晶体能带结构的研究.河南科学, 1999, 17(2): 139-142.
- [37] 刘春艳, 陈习意, 王宇杰.氯化银水溶液的性质及介质影响.化学物理学报, 1997, 10(1): 43-48
- [38] Mantana Moonsiri, Sumaeth Chavadej, Pramoch Rangsunwigit.Effects of Pt and Ag on the Degradation of 4-Chlorophenol and Its By-products
- [39] 任新民.卤化银成像体系中的纳米化学.化学进展, 1995, 7(1): 1-9
- [40] Takuji Kaneda.A new approach to estimation of depth of electron traps in AgBr emulsion grains on the basis of the Gurney-Mott model[J]. J.Imaging Sci., 1989, 33 (4): 115-118
- [41] 彭必先,熊良文.卤化银-明胶全息的研究进展.中国科学院研究生院学报, 1998, 15(2), 140-156
- [42] 戴晖, 梁冰, 庄思永.卤化银乳剂制备中的新型掺杂剂[J].感光科学与光化学, 2001, 19(1): 72-78
- [43] 国红,夏培杰.卤化银颗粒潜影形成过程中的空穴转移和利用.感光科学与光化学, 2003, 21(5): 398
- [44] 杨合, 薛向欣, 赵娜等.半导体多相光催化研究进展及应用技术.材料与冶金学报, 2003, 2(1): 16-20
- [45] 沈伟韧, 赵文宽, 贺飞等. TiO₂光催化反应及其在废水处理中的应用.化学进展, 1998, 10(4): 349-361
- [46] Stephan Glaus, David Schurch and Gion Calzaferri.Silver Chloride Clusters and Surface States
- [47] 刘春艳, 陈习意, 王宇杰.氯化银水溶胶的性质及介质影响.化学物理学报, 1997, 10(1): 43-48

- [48] 刘春艳. 卤化银成像与非均相光催化. 感光科学与光化学. 1996, 14(4): 365-373
- [49] Ashokkumar M, J.-L. Marignier. Hydrogen and oxygen evolution from water using Ag and AgCl colloids[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 1999, 24 :17-20
- [50] Stephan Glans, David Schüch, Gion Calzaferri. Silver Chloride Clusters and Surface States. Proceedings of the 11th Workshop on Quantum Solar Energy Conversion- (QUANTSOL'98). March 14-19, 1999, Wildhaus, Switzerland
- [51] Gion Calzaferri, Dominik Brühwiler, Stephan Glans. Quantum-Sized Silver, Silver Chloride and Silver Sulfide Clusters. 2000 Intern. Symp. on Silver Halide Technology, Sept. 11-14, 2000, Hotel Mont Gabriel, Quebec
- [52] Martin Lanz , Gion Calzaferri. Photocatalytic oxidation of water to O₂ on AgCl-coated electrodes[J]. Journal of photochemistry And photobiology A: chemistry, 1997, 109: 87-89
- [53] Martin Lanz, David Schürch, Gion Calzaferri. Photocatalytic oxidation of water to O₂ on AgCl-coated electrodes. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 120 (1999): 105-117
- [54] 汤斌, 张庆庆. 胶体氯化银的光催化特性研究[J]. 中国科学技术大学学报, 32(6), 2002, 12: 743-747
- [55] 宋成芳, 张庆庆, 汤斌. AgCl 膜光催化降解色素的研究[J]. 安徽工程科技学院学报, 18(1), 2003, 3: 23-25
- [56] 张庆庆, 汤斌. 胶体氯化银膜的制备及其光催化特性[J]. 南京理工大学学报(自然科学版), 28(5), 2004, 4: 547-551
- [57] Veronica V. Vamathevan, Rose Amal, Donia Beyoun, et al. Effect of Ag⁺ Ions on the Activity of Titania Particles during the Photo-catalytic Oxidation of Organics in Water[C]. The 4th World Congress on Particulate technology, 2002 :3011
- [58] 国伟林, 杜红, 王西奎. 掺银二氧化钛的超声化学法制备与光催化性能的研究. 济南大学学报(自然科学版), 18(4), 2004: 301-303
- [59] 卢小琳, 国伟林, 王西奎. 金属杂质对二氧化钛光催化性能的影响[J]. 济南大学学报(自然科学版), 18(1), 2004: 35-38
- [60] kamat P V, Patrik B. Symposium on Electronic and Ionic Properties of Silver Halides, Commun

Trends with Photocatalysis Part of the 44th Annual Conference IS & T, Boston, 1991: 293

- [61] Yohichi Yamashita, Naoko Aoyama, nobustsune et al. Photocatalytic conversion of NOx on AgCl/Al₂O₃ catalyst. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 150 (1999): 233-239

第二章 AgCl 光催化降解对硝基苯酚

光催化氧化水中有机污染物的方法是近年来日益受到重视的一种方法。在以往的研究中,主要是以TiO₂为光催化剂,但由于TiO₂本身对光的利用效率低,人们正在不断探索使用其他的光催化材料。近年来,利用氯化银光催化性的研究已有很多报道,Gion Calzaferri^[1]等分别报道了用胶体氯化银包埋电极,在近紫外条件下,光催化氧化水产生氧气,Ashokkumar^[2]等报道了利用氯化银和碘化银在近紫外条件下,对水进行光分解产生氧气和氢气。在反应过程中,氯化银在近紫外光条件下,价带上电子跃迁到导带,能够产生大量的电子和空穴,空穴对氯离子进一步反应,生成次氯酸,次氯酸在银离子的作用下分解产生氧气。

用 AgCl 作为催化剂,在光照条件下实现对水中有机污染物的降解,是近几年光催化研究的一个新方向。近几年来的研究表明,非均相催化与卤化银成像具有相似的原理,二者有许多共性,尤其在吸收光子的初级光化过程中,光致电子跃迁和能量转移过程及利用颗粒尺寸量化效应促进光空穴和光电子分离以扩展 AgCl 颗粒或金属氧化物的半导体颗粒的光响应方面无不如此。故汤斌^[3]、宋成芳^[4]、张庆庆^[5]分别进行了氯化银光催化降解色素的相关研究。汤斌^[3]等人推断氯化银在光催化降解污水中有机污染物的方面应该有与二氧化钛相似的机理,即 AgCl 在近紫外光照射的条件下也产生光生电子和空穴,溶解氧及水与电子、空穴发生一系列反应,最终产生具有高化学活性的羟基自由基,该羟基自由基的氧化能力很强,能将有机染料氧化、分解,并有可能将部分有机染料彻底氧化为二氧化碳和水。本章在前人研究的基础上,继续对 AgCl 光催化降解水中有机污染物的性能进行了更为深入的研究探讨。

2.1 AgCl 实验方法

2.1.1 主要仪器、试剂

2.1.1.1 仪器:

722E 型可见分光光度计

上海光谱仪器有限公司

300W 高压汞灯	自制
高速离心机	深圳国华仪器厂
JD-3 型光照度计	上海市嘉定学联仪表厂
pHS-25 型酸度计	上海雷磁仪器厂
JD-3 型光照度计	上海市嘉定学联仪表厂

2.1.1.2 试剂:

对硝基苯酚(p-NP) (A.R.)	上海华东试剂工业供销公司经销
硝酸银(AgNO_3) (A.R.)	国药集团化学试剂有限公司
氯化钠(NaCl) (A.R.)	中国尧舜进出口有限公司
二氧化钛(TiO_2) (A.R.)	北京益利精细化学品有限公司

2.1.1.3 试剂配制:

1)对硝基苯酚溶液:

准确称取 1.391g 对硝基苯酚, 用二次水溶解后定溶于 1000ml 棕色的容量瓶中, 配制成 10mmol/L 的溶液。

2) AgNO_3 溶液:

准确称取 16.987g AgNO_3 , 用二次蒸馏水溶解后定溶于 250ml 的棕色容量瓶中, 配制成 0.4mol/L 的 AgNO_3 溶液。

3) NaCl 溶液:

准确称取 5.850g NaCl , 用二次蒸馏水溶解后定溶于 250ml 的容量瓶中, 配制成 0.4mol/L 的 NaCl 溶液。

2.1.2 AgCl 催化剂的制备

2.1.2.1 普通 AgCl 催化剂:

取适量 0.4mol/L 的 AgNO_3 水溶液, 加入稍过量的 NaCl 溶液, 生成白色絮状 AgCl 沉淀, 过滤, 以二次水洗涤后作为催化剂。

2.1.2.2 光敏化 AgCl 催化剂:

将上述 AgCl 催化剂在紫外光灯下照射 30s, AgCl 迅速变为灰褐色, 用二次水洗涤, 作为光敏化 AgCl 催化剂。

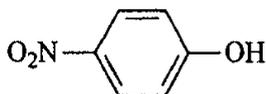
2.1.2.3 对硝基苯酚的光催化降解

取适量一定浓度的 p-NP 水溶液置于 250ml 烧杯中, 加入量一定量的 AgCl 催化剂, 在电磁搅拌器的搅拌下用高压汞灯照射, 用玻璃滤光片滤除紫外光, 同时用风扇降低反应过程中的温度。每间隔 5min, 取一定体积的反应液高速离心一分钟(1.5×10^5 转/分), 然后取上层清液在 400nm 波长处用 1cm 比色皿测其吸光度, 以试剂空白为参比。

2.2 结果与讨论

2.2.1 对硝基苯酚吸光度 A 与浓度 C 的关系曲线

对硝基苯酚的结构如下:



分别取配制好的对硝基苯酚溶液 5.0ml、10.0ml、15.0ml、20.0ml、25.0ml 置于五只洁净的容量为 50.0ml 的烧杯中, 以二次蒸馏水稀释至刻度, 摇匀, 在 400nm 波长处测其吸光度, 重复数次取平均值。

表 2-1 对硝基苯酚不同浓度下的吸光度值

体积 V(ml)	5.0	10.0	15.0	20.0	25.0
吸光度 A	0.269	0.560	0.792	1.093	1.351

根据以上数据在 0-5.0mmol/L 的范围内, 通过做图可以得到对硝基苯酚吸光度 A 与浓度 C 的关系曲线如下:

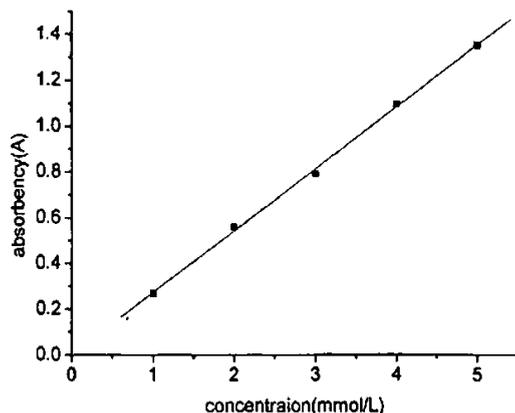


图 2-1 对硝基苯酚吸光度 A 与浓度 C 的关系

分析上图得到对硝基苯酚吸光度 A 与浓度 C(mmol/L)具有如下函数关系:

$$A=0.0039+0.2697C \quad R=0.9994$$

相关系数达到 3 个 9, 说明对硝基苯酚的吸光度与浓度有很好的线性关系, 满足了比尔定律。

则在实验条件下(pH 5.5, 浓度 0-5.0mmol/L)对硝基苯酚的光降解率 P 可以用下式表示:

$$P = \frac{A_0 - A_i}{A_0} \times 100\%$$

其中 A_0 为对硝基苯酚的初始吸光度, A_i 为不同时刻的吸光度

2.2.2 空白实验

取适量 2.0 mmol/L^{-1} 的 p-NP 水溶液, 在不加入任何催化剂的条件下分别用高压汞灯 UV 直接照射($E=518 \times 10^2 \text{ lx}$)、滤光($E=434 \times 10^2 \text{ lx}$)和置于黑暗($E=0 \text{ lx}$)处, 进行空白实验, 结果如下:

表 2-2 催化剂空白条件下对硝基苯酚的降解数据

time(min)	紫外光			滤光			遮光		
	A	C	P	A	C	P	A	C	P
0	0.544	2.00	0	0.546	2.00	0	0.545	2.00	0
20	0.450	1.64	17.50	0.546	2.00	0.07	0.545	2.00	0
40	0.378	1.41	30.56	0.546	2.00	0.07	0.545	2.00	0
60	0.324	1.20	40.45	0.545	2.00	0.19	0.545	2.00	0
80	0.304	1.14	44.27	0.545	2.00	0.19	0.545	2.00	0
100	0.302	1.12	44.62	0.544	2.00	0.27	0.545	2.00	0
120	0.302	1.12	44.62	0.544	2.00	0.27	0.545	2.00	0

注：其中 C 为摩尔浓度，单位：mmol/L。若无特殊说明，以下皆同。

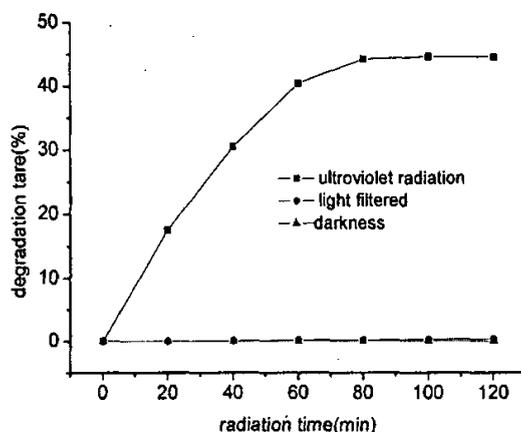


图 2-2 不同光线照射下对硝基苯酚的降解率与时间关系曲线

可见 p-NP 在无光照时十分稳定，本身几乎不发生任何光解反应，但在紫外光直接照射下可发生一定程度的光解，120 分钟降解率接近 45%。而以通过玻璃滤光片滤除紫外光照射时，p-NP 亦无变化。说明在无催化剂存在的条件下，p-NP 在通过玻璃滤光片滤除紫外光照射时不发生降解。

为消除 UV 照射造成的直接光解，在以下实验中除特别说明者外，均采用玻璃片滤除紫外光的光源照射，即光照强度 $E=434 \times 10^2 \text{lx}$ 。

2.2.3 普通 AgCl 催化剂降解对硝基苯酚

取适量 2.0 mmol/L 的 p-NP 水溶液，加入未经敏化的 AgCl(普通催化剂)2.0mmol，

分别以紫外光直接照射($E=518 \times 10^2 \text{lx}$)和通过玻璃片滤除紫外光照射($E=434 \times 10^2 \text{lx}$), 同时进行不加任何光照($E=0 \text{lx}$)的对比实验, 结果如下:

表 2-3 不同条件下对硝基苯酚的降解数据比较

time(min)	紫外光(无催化剂)		滤光(普通催化剂)		紫外光(普通催化剂)	
	A	C	A	C	A	C
0	0.546	2.00	0.546	2.00	0.545	2.00
5	0.546	2.00	0.497	1.83	0.482	1.75
10	0.546	2.00	0.411	1.51	0.368	1.35
15	0.546	2.00	0.338	1.24	0.266	0.98
20	0.546	2.00	0.293	1.06	0.210	0.76
25	0.546	2.00	0.258	0.94	0.195	0.71
30	0.546	2.00	0.258	0.94	0.195	0.71

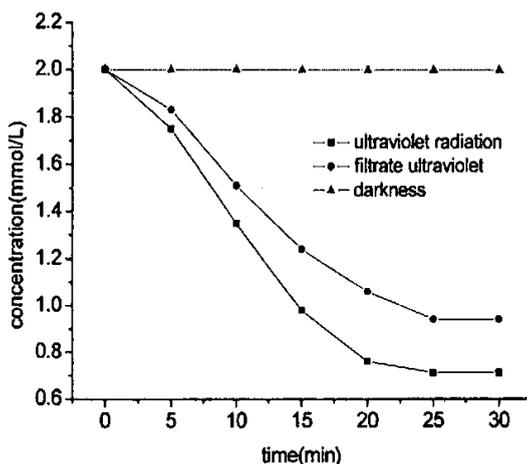


图 2-3 不同条件下对硝基苯酚降解的浓度与时间关系曲线

在没有 AgCl 做催化剂的条件下, 对硝基苯酚自身在近紫外光($E=434 \times 10^2 \text{lx}$)的照射下是不发生任何光解的, 由 2.2.2 中不加催化剂的空白实验结果我们得知, 在 AgCl 存在下, 如不加以光照, p-NP 本身也不发生降解, 而在以近紫外光照射下, p-NP 则迅速发生降解, 这说明, 在对硝基苯酚的光降解试验中, AgCl 确实起到了光催化剂的作用。以 pH-25 型酸度计测量反应物的 pH 变化表明, 反应物溶液的 pH 由反应前的 pH=5.5 变为反应后的 pH=4.5, 说明反应过程中溶液中有新物质生成。

取上述普通 AgCl 在近紫外光的照射下对对硝基苯酚的降解曲线中对硝基苯酚的浓度变化数据进行动力学处理, 得到如下数据:

表 2-4 使用普通 AgCl 作催化剂时对硝基苯酚的浓度变化的动力学处理

Time(min)	0	5	10	15	20	25
C/C ₀	1	0.915	0.755	0.620	0.53	0.47
Ln C/C ₀	0	-0.089	-0.281	-0.478	-0.635	-0.755

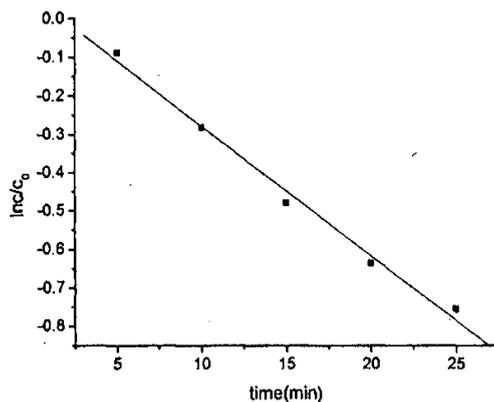


图 2-4 使用普通 AgCl 催化剂且滤光时对硝基苯酚降解的 $\ln C/C_0-t$ 曲线

上述数据说明 p-NP 浓度随降解时间的增加而呈指数性降低。由此可见, 在此条件下对硝基苯酚的降解反应为一级反应。由上图曲线拟和可得到如下数据:

表 2-5 曲线拟和数据表

速率常数(k)	相关系数(R)	标准偏差(SD)
0.03372	0.9954	0.0296

2.2.4 光敏化对 AgCl 催化剂性能的影响

为进一步考察光照对 AgCl 催化性能的影响, 我们将新制备的 AgCl 胶体置于紫外光灯下照射 30s, AgCl 迅速变为灰褐色, 制成光敏化的 AgCl 催化剂。用二次水充分洗涤、过滤后, 进行 p-NP 的光降解实验, 并与未敏化的 AgCl 催化剂降解结果进行对比, 结果如下表:

表 2-6 两种催化剂对对硝基苯酚降解效果比较

Time(min)	光敏化的 AgCl 催化剂			普通的 AgCl 催化剂		
	A	C	P	A	C	P
0	0.546	2.00	0	0.545	2.00	0
5	0.392	1.44	28.16	0.497	1.83	8.93
10	0.265	0.93	53.03	0.411	1.51	24.64
15	0.222	0.81	59.43	0.338	1.24	38.04
20	0.198	0.73	63.67	0.293	1.06	46.25
25	0.198	0.73	63.67	0.258	0.94	52.67
30	0.198	0.73	63.67	0.258	0.94	52.67
35	0.198	0.73	63.67	0.259	0.94	52.67

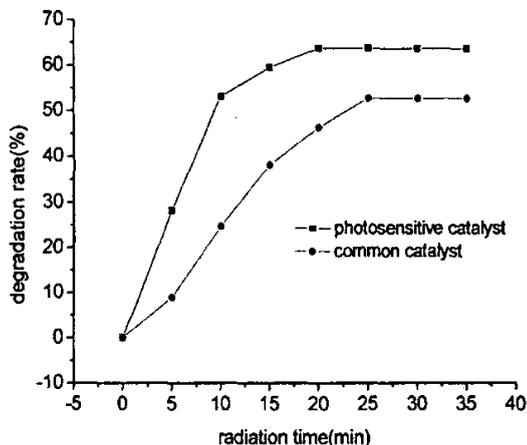


图 2-5 两种催化剂的催化效果比较

在图 2-5 中，我们可以看出，光敏化过的 AgCl 催化剂经过 20 分钟的降解可以使对硝基苯酚的光降解率达到 63%，而普通的 AgCl 催化剂经过 25 分钟的降解仅可以使对硝基苯酚的光降解率达到 52%。可见经紫外光照射后的 AgCl 催化效果优于未处理的 AgCl 胶体，即光照敏化可以提高 AgCl 光催化性能。

其原因可能是由于 AgCl 在光照下产生了少量的银原子簇，进而降低了其禁带宽度，提高了光利用效率。在 AgCl 中，Ag⁺的 5s 轨道是空的，能量较高，称为空带或导带，Cl⁻的 3p 带的能量比 Ag⁺的 5s 带低，称为价带，两者之差为禁带宽度。与 AgCl 半导体的带隙位置比较可以发现，银原子簇的空轨道的能量水平线在 AgCl 的导带之

下(图 2-6), 银原子簇的存在, 能使电子从 AgCl 的价带转移到银原子簇的能量水平线中, 这种跃迁所需要的能量比 AgCl 价—导带之间跃迁所需要的能量少, 使 AgCl 可以更有效的利用光源, 提高了自身的活性^[5]。如图 2-6 所示:

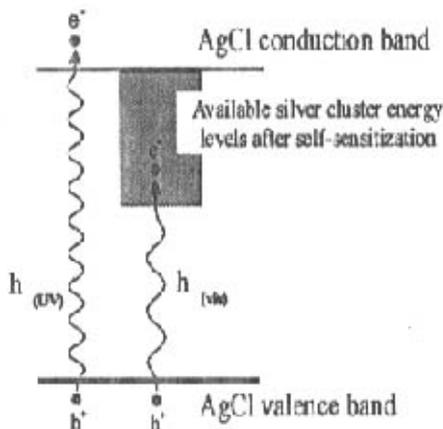
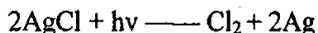


图 2-6 AgCl 因表面吸收银簇而使自身感光度增强的示意图

在光降解反应中, 固体催化剂应保持稳定, 并能够重复使用。但是, 我们知道 AgCl 本身不够稳定, 在光照下易分解产生 Ag 原子簇:



为了检验 AgCl 催化剂的重复使用效果, 在催化反应结束后, 我们将 AgCl 过滤分离, 充分洗涤后, 重复进行 p-NP 的光降解实验, 重复使用的 AgCl 对硝基苯酚的结果如表 2-7:

表 2-7 催化剂重复利用对对硝基苯酚的降解数据

Time(min)	新制备的 AgCl 催化剂			重复利用的 AgCl 催化剂		
	A	C	P	A	C	P
0	0.546	2.00	0	0.545	2.00	0
5	0.392	1.44	28.16	0.403	1.47	25.99
10	0.265	0.93	53.03	0.291	1.07	46.65
15	0.222	0.81	59.43	0.219	0.80	59.84
20	0.198	0.73	63.67	0.199	0.72	63.36
25	0.198	0.73	63.67	0.199	0.72	63.36
30	0.198	0.73	63.67	0.199	0.72	63.36

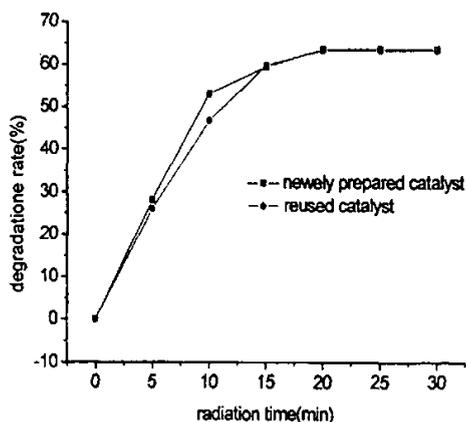


图 2-7 催化剂的重复利用

从图 2-7 可以看出，在光催化降解实验中使用过的 AgCl 依旧具有非常高的光催化活性，经过 20 分钟的降解实验，依然可以使对硝基苯酚的降解达到 63%，其催化效果与新制备的 AgCl 催化剂几乎完全相同。

重复利用时 AgCl 胶体催化剂的光催化性能是由以下各个因素共同影响的：1)新制备的 AgCl 在催化反应过程中仍有小部分 AgCl 在近紫外光的照射下产生分解生成附着在 AgCl 胶体上的银原子簇，适量银原子簇的存在会提高 AgCl 胶体的光利用率，相反，过量银原子簇的存在则会降解 AgCl 胶体的光利用率；2)由于反应过程中磁力搅拌器的搅拌作用使重复利用的 AgCl 胶体的分散性比新制备的 AgCl 胶体的分散性要好的多，分散性好的 AgCl 胶体有较大的比表面积，可以更好的接触降解目标物；3)重复使用的 AgCl 胶体表面可能吸附了部分降解目标物或降解产物，阻碍了 AgCl 胶体与新的降解降解目标物的接触，也减小了 AgCl 胶体接受阳光的效率。以上几点既有有利有 AgCl 胶体光催化性能的影响因素，也有不利于 AgCl 胶体光催化性能的影响因素，重复利用的 AgCl 胶体的光催化性能的优劣是这几项影响因素共同作用的结果。

为考察反应前后 AgCl 胶体聚合度的状态变化，我们对催化反应前后的 AgCl 胶体的透射电镜图像进行了考察，反应前后 AgCl 胶体的透射电镜图片如图 2-8 所示：

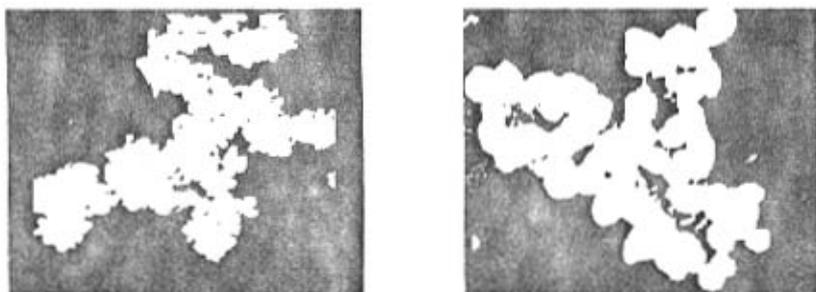


图 2-8 反应前后 AgCl 胶体的透射电镜图

图 2-8 中，左图为反应前 AgCl 胶体的透射电镜图，右图为反应后 AgCl 胶体的透射电镜图。由图 2-8 可以看出，催化反应前 AgCl 胶体的聚合状况比较严重，而催化反应后，在磁力搅拌器的搅拌下，AgCl 胶体的聚合状况有了明显的改善。

为了进一步考察反应前后光敏化 AgCl 催化剂的性能，对反应前后的两种 AgCl 胶体催化剂分别做了 XRD 衍射实验，其 XRD 衍射图谱如图 2-9 所示。

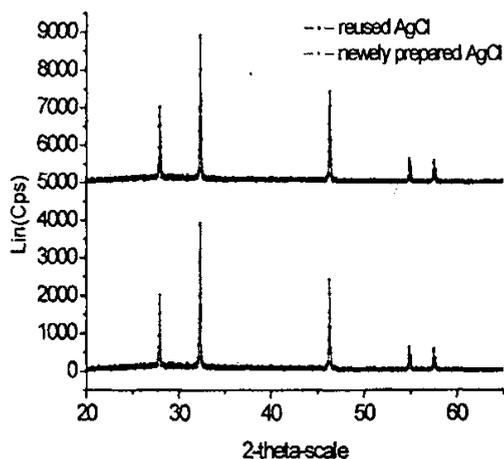


图 2-9 AgCl 催化剂反应前后的 XRD 衍射图

图中位于下半部分的曲线为新制备的 AgCl 胶体的 XRD 衍射图谱，下半部分的曲线为重复利用时 AgCl 胶体的 XRD 衍射图谱。图中显示出了明显的 AgCl 晶相峰 ($2\theta = 27.82^\circ, 32.35^\circ, 46.30^\circ, 54.81^\circ, 57.46^\circ$)，并且图 2-9 中我们可以清楚的看到，催化反应前后的 AgCl 晶相峰很好的吻合在了一起，说明 AgCl 催化剂在反应前后本身的性质没有发生任何变化，因此催化剂在重复利用时仍显示出相当好的光催化活性。

2.2.5 催化剂的用量对降解的影响

为了考察催化剂用量对降解实验的影响，我们固定了对硝基苯酚的浓度为 2.0mmol/L，分别加入不同浓度的 AgCl 催化剂，按前述方法进行降解试验，结果如表 2-8 和图 2-10。

表 2-8 催化剂用量改变时对硝基苯酚的降解数据

Time(min)	AgCl(1.0mmol)		AgCl(2.0mmol)		AgCl(3.0mmol)		AgCl(4.0mmol)	
	A	P(100%)	A	P(100%)	A	P(100%)	A	P(100%)
0	0.545	0	0.546	0	0.544	0	0.546	0
5	0.425	16.99	0.392	28.16	0.378	30.54	0.343	37.23
10	0.376	30.92	0.256	53.03	0.253	56.79	0.219	59.81
15	0.324	40.45	0.222	59.43	0.198	63.55	0.197	63.94
20	0.259	52.43	0.198	63.67	0.198	63.55	0.197	63.94
25	0.231	57.68	0.198	63.67	0.198	63.55	0.197	63.94
30	0.203	62.73	0.198	63.67	0.198	63.55	0.197	63.94
35	0.203	62.73	0.198	63.67	0.198	63.55	0.197	63.94

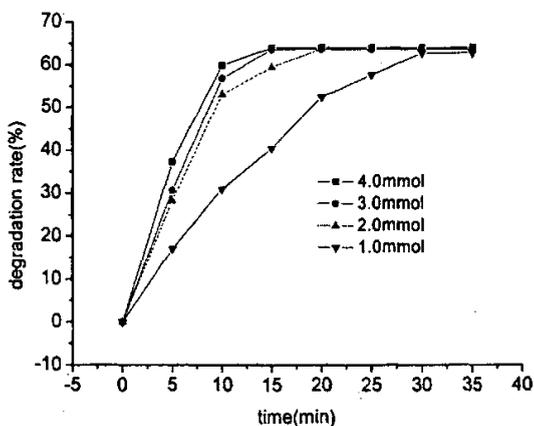


图 2-10 催化剂的用量对对硝基苯酚降解效果的影响

可以看出，随着催化剂用量由 1.0mmol 逐渐增大到 4.0mmol，对硝基苯酚达到降解平衡时所需要的时间减少了，但 30 分钟以后，对硝基苯酚的降解百分率都达到 64% 左右。因此催化剂的用量只能改变对硝基苯酚的降解速率，不能改变对硝基苯酚的最终降解效果。

2.2.6 p-NP 的浓度对降解结果的影响

在本试验中, 我们固定催化剂的用量为 2.0mmol, 分别加入不同浓度的对硝基苯酚($0.5 \times 10^{-3} \text{mol/L}$, $2.0 \times 10^{-3} \text{mol/L}$, $5.0 \times 10^{-3} \text{mol/L}$, $10.0 \times 10^{-3} \text{mol/L}$), 按前述方法进行其降解, 结果如表 2-9。

表 2-9 p-NP 浓度改变时其降解数据

p-NP Time(min)	0.5mmol/L		2.0mmol/L		5.0mmol/L		10.0mmol/L	
	A	P	A	P	A	P	A	P
0	0.132	0	0.546	0	1.350	0	2.701	0
5	0.048	63.91	0.392	28.16	1.202	13.04	2.528	6.40
10	0.044	66.91	0.256	53.03	0.954	29.35	2.355	12.80
15	0.044	66.91	0.222	59.43	0.856	37.80	2.085	22.81
20	0.044	66.91	0.198	63.67	0.727	46.08	1.861	31.30
25	0.044	66.91	0.198	63.67	0.623	50.87	1.659	38.59
30	0.044	66.91	0.198	63.67	0.623	50.87	1.547	41.72

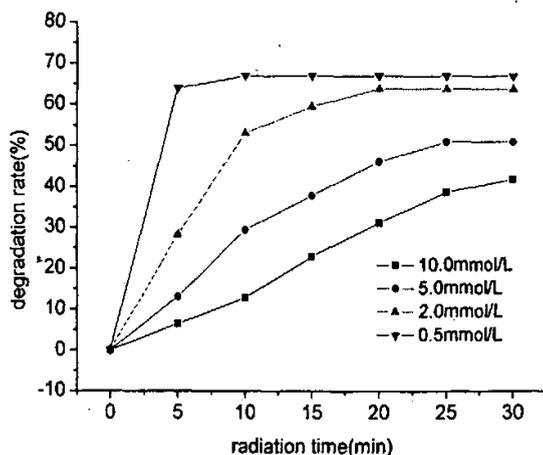


图 2-11 对硝基苯酚的浓度对降解效果的影响

当反应物的浓度为 0.5mmol/L 时, 降解 10 分钟后, 对硝基苯酚的降解百分率达到 66.91%, 当反应物的浓度为 10.0mmol/L 时, 降解 10 分钟对硝基苯酚的降解百分率仅达到 12.80%。即随着反应物浓度的增大, 光敏化的 AgCl 对对硝基苯酚的降解百分率在相同的时间段内是逐渐减少的。综合降解速率及原料节省等各种实验因素考

虑，我们在以下的试验中均采用对硝基苯酚的浓度 $2.0 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ 为降解目标物。

2.2.7 照射光源对降解的影响

在本实验中，我们考查不同光线对对硝基苯酚降解效果的影响，即分别考察了在用玻璃片滤光的条件下紫外光($E=434 \times 10^2 \text{lx}$)、阳光($E=416 \times 10^2 \text{lx}$)、室内光及无光时 p-NP 的降解效果。试验条件如前述。其中催化剂的用量采用 2.0mmol，对硝基苯酚的浓度为 2.0mmol/L。

表 2-10 光线对 p-NP 降解效果的影响

Time(min)	UV radiation		Sunlight		Romelight		Darkness	
	A	P	A	P	A	P	A	P
0	0.546	0	0.547	0	0.545	0	0.546	0
5	0.392	28.16	0.408	25.44	0.524	3.88	0.546	0
10	0.256	53.03	0.293	46.39	0.497	8.81	0.546	0
15	0.222	59.43	0.259	52.68	0.476	12.54	0.546	0
20	0.198	63.67	0.245	55.05	0.470	13.58	0.546	0
25	0.198	63.67	0.240	56.19	0.464	14.77	0.546	0
30	0.198	63.67	0.240	56.19	0.464	14.77	0.546	0

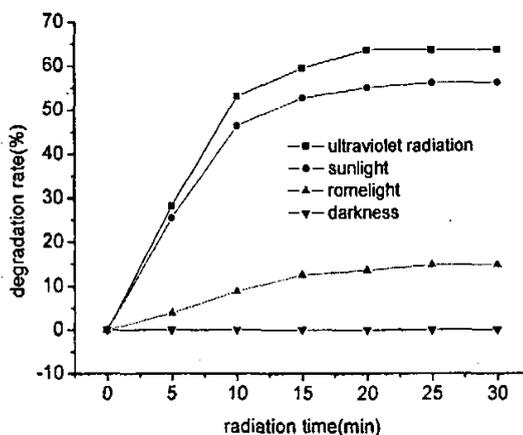


图 2-12 不同光线对对硝基苯酚降解效果的影响

试验结果表明，在室内光和遮光的情况下，对硝基苯酚的降解非常微弱。在阳光和紫外光灯的照射下对硝基苯酚的降解比较显著，两者虽然有差别，但差别不大，而

且本试验是在用表面皿滤去大部分紫外光的条件下进行的, 这说明以光敏化过的 AgCl 作为催化剂可以充分利用阳光降解对硝基苯酚, 而不是像其他光催化剂那样只能利用近紫外光处的光的能量。

2.2.8 普通 AgCl 与 TiO₂ 对对硝基苯酚光催化降解效果比较

由于 TiO₂ 是现今公认的一种催化效果比较好的催化剂, 在此实验中, 我们通过 TiO₂ 与 AgCl 对对硝基苯酚的降解效果对比来考察 AgCl 光催化剂的光催化效果。

取等量的对硝基苯酚溶液, 分别加入等物质的量的 AgCl 与 TiO₂ 在相同的实验条件下, 在近紫外光的照射下, 按上述试验方案对对硝基苯酚进行降解试验, 试验结果如图所示:

表 2-11 AgCl 与 TiO₂ 对对硝基苯酚的降解效果比较

Time(min)	AgCl			TiO ₂		
	A	C	P	A	C	P
0	0.546	2.00	0	0.545	2.00	0
5	0.392	1.44	28.16	0.545	2.00	0
10	0.265	0.93	53.03	0.545	2.00	0
15	0.222	0.81	59.43	0.545	2.00	0
20	0.198	0.73	63.67	0.545	2.00	0
25	0.198	0.73	63.67	0.545	2.00	0

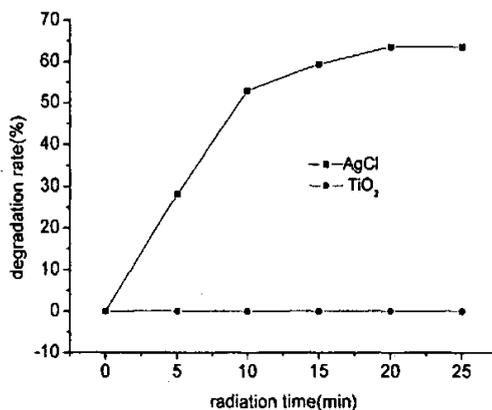


图 2-13 AgCl 与 TiO₂ 对对硝基苯酚光催化降解的降解效果比较

在众多的半导体光催化剂中, TiO₂ 以其无毒、催化活性高、稳定性好、价廉易得

等特点受到人们的重视，是一种公认的催化效果比较好的催化剂，但由图 2-13 的对比实验我们发现，在相同的实验条件下，AgCl 对对硝基苯酚的降解性能要优于 TiO₂。这是由于在光敏化的条件下，AgCl 发生光解生成部分银原子簇，银原子簇空轨道的能量水平比 Ag⁺ 的 5s 轨道的能量水平低，因此，银原子簇的存在使 AgCl 的最高填充轨道(HOMO)与最低空轨道(LUMO)之间的带隙由原来的 3.3eV 缩减为现在的 2.3eV，原本只能吸收小于 380nm 波长发生跃迁的电子，在这种情况下能更好的利用 380nm 波长以上的可见光的能量，比带隙宽度为 3.0~3.2eV 的 TiO₂ 在可见光的利用上有了很大的提高。

本章小结

本章考察了不同条件下,用 AgCl 作为光催化剂对水中有机污染物对硝基苯酚的降解效果。实验结果表明以 AgCl 作为光催化剂,可利用可见光或近紫外光有效实现对有机染料对硝基苯酚的降解,在不同光线的照射下,对硝基苯酚的降解效果亦不相同,紫外光照射下与阳光照射下,对硝基苯酚有比较好的降解效果。在实验中我们还发现,经紫外光照射敏化后的 AgCl 催化剂比未敏化的 AgCl 催化剂的催化性能有了明显的提高。通过 AgCl 的 XRD 衍射可知,光敏化过的 AgCl 在对对硝基苯酚的降解过程中自身性质几乎没有任何改变,起到了催化剂的作用。在 AgCl 与 TiO₂ 对对硝基苯酚光催化降解的对比试验中我们也可以发现,AgCl 光催化剂在对对硝基苯酚的降解过程中显示出了比 TiO₂ 更为优异的催化性能。

实验结果证明了光敏化过的 AgCl 催化剂可以更有效的利用可见光,是一种性能优良的新型光催化材料。与其他光催化材料相比,光敏化过的 AgCl 有了更广阔的应用空间,是一种十分有潜力的新型光催化材料,值得我们的进一步研究与利用。

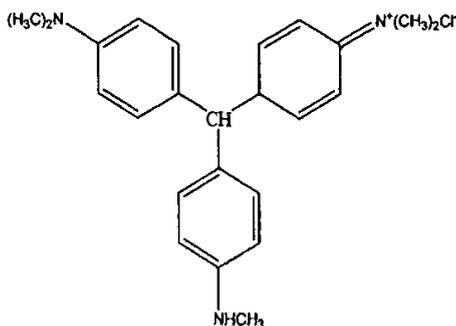
参考文献:

- [1] Gion Calzaferri, Dominik Brühwiler, Stephan Glaus. Quantum-Sized Silver, Silver Chloride and Silver Sulfide Clusters. 2000 Intern. Symp. on Silver Halide Technology, Sept. 11-14, 2000, Hotel Mont Gabriel, Quebec
- [2] Ashokkumar M, J.-L. Marignier. Hydrogen and oxygen evolution from water using Ag and AgCl colloids [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 1999, 24: 17-20
- [3] 汤斌, 张庆庆. 胶体氯化银的光催化特性研究[J]. 中国科学技术大学学报, 32(6), 2002, 12: 743-747
- [4] 宋成芳, 张庆庆, 汤斌. AgCl 膜光催化降解色素的研究[J]. 安徽工程科技学院学报, 18(1), 2003, 3: 23-25
- [5] 张庆庆, 汤斌. 胶体氯化银膜的制备及其光催化特性[J]. 南京理工大学学报(自然科学版), 28(5), 2004, 4: 547-551

第三章 AgCl 光催化降解甲基紫

在对上文 AgCl 对对硝基苯酚的光催化降解的研究中我们发现, AgCl 在对硝基苯酚的光催化降解中显示出比较好的光催化活性与光催化稳定性。本章通过考察 AgCl 对甲基紫的光降解行为为进一步研究 AgCl 作为一种新型光催化剂的光催化活性。

甲基紫(Methyl violet),其结构中含有对生物降解呈抑制作用的苯环,所以一般方法难以降解成无机小分子,其结构如下所示:



在以往的研究中,已有关于甲基紫降解的不少报道。例如林生铃等人^[1]用甘氨酸-硝酸盐燃烧合成法,制备 $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ 复合氧化物的陶瓷粉末制成的氧化电极,利用高压汞灯作为激发光源成功的对有机染料甲基紫进行了脱色,脱色率达到61.9%~66.2%。邓凡政等人^[2]分别在太阳光、红外灯光、荧光灯光不同光源照射下,分别用仲钼酸铵硝酸分解法和热分解法制备 MoO_3 作为催化剂光催化分解甲基紫,结果表明,用仲钼酸铵硝酸分解法制备的 MoO_3 在甲基紫等染料的光催化降解过程中催化活性好,脱色率可达90%以上。另外还有 TiO_2 光催化降解法^[3]、活性碳微波降解法^[4]、超声降解法^[5]、外加气体的等离子体降解法^[6]、细菌 L_3 紫外光下变异降解法^[7]等各种对甲基紫脱色降解研究的报道。但用AgCl光催化剂对甲基紫实现脱色降解的还鲜有人研究。我们在以AgCl作为催化剂,研究了甲基紫的光催化降解,并考察了溶液pH值和催化剂的浓度及光照条件等诸因素对降解效果的影响。

3.1 实验方法

3.1.1 主要仪器、试剂

3.1.1.1 主要仪器

722E 型可见分光光度计	上海光谱仪器有限公司
300W 高压汞灯	自制
高速离心机	深圳国华仪器厂
JD-3 型光照度计	上海市嘉定学联仪表厂
pHS-25 型酸度计	上海雷磁仪器厂
JD-3 型光照度计	上海市嘉定学联仪表厂

3.1.1.2 主要试剂:

甲基紫(Methyl violet)(A.R.)	中国上海标本模型厂
硝酸银(AgNO_3) (A.R.)	国药集团化学试剂有限公司
氯化钠(NaCl) (A.R.)	中国尧舜进出口有限公司
二氧化钛(TiO_2) (A.R.)	北京益利精细化学品有限公司

3.1.1.3 甲基紫溶液的配制

准确称取 0.0393g 甲基紫，用二次水溶后定溶于 1000ml 棕色的容量瓶中，配制成 0.1mmol/L 的溶液。

其他实验中所用到的仪器，试剂及试剂配制均与上章相同。

3.1.2 甲基紫的光催化降解

取适量一定浓度的甲基紫水溶液置于 250ml 烧杯中，加入一定量的 AgCl 催化剂，在电磁搅拌器的搅拌下用高压汞灯照射，用玻璃滤光片滤除紫外光，同时用风扇降低反应过程中的温度。每间隔 3min，取一定体积的反应液高速离心一分钟(1.5×10^5 转/分)，然后取上层清液在 570nm 波长处用 1cm 比色皿测其吸光度，以试剂空白为参比。

3.2 结果与讨论

3.2.1 甲基紫吸光度 A 与浓度 C 的关系曲线

分别取配制好的甲基紫溶液 1.0ml、2.0ml、3.0ml、4.0ml、5.0ml、6.0ml 置于五只洁净的容量为 50.0ml 的烧杯中，以二次蒸馏水稀释至刻度，摇匀，在 570nm 波长处测其吸光度，重复数次取平均值。

表 3-1 甲基紫在不同浓度下的吸光度值

体积 V(ml)	1	2	3	4	5	6
吸光度 A	0.121	0.266	0.379	0.518	0.652	0.784

在 0~0.012mmol/L 的范围内，通过做图可以得到甲基紫吸光度 A 与浓度 C 的关系曲线如下：

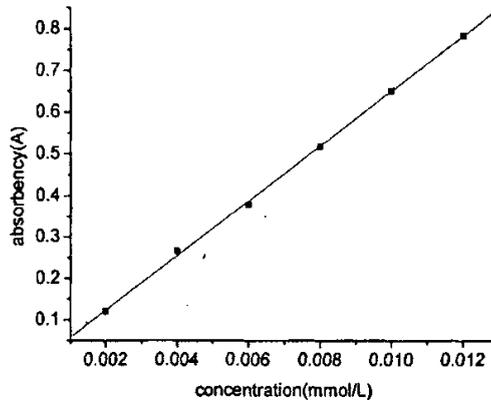


图 3-1 甲基紫吸光度 A 与浓度 C 的关系曲线

分析上图得到甲基紫吸光度 A 与浓度 C(mmol/L)具有如下函数关系：

$$A = 0.0078 + 65.88C \quad R = 0.9996$$

相关系数达到 3 个 9，说明甲基紫的吸光度与浓度有很好的线性关系，满足了比尔定律。

则在实验条件下(pH 6.35，浓度 0~0.012mmol/L)甲基紫的光降解率 P 可以用下式表示：

$$P = \frac{A_0 - A_i}{A_0} \times 100\%$$

其中 A_0 为甲基紫的初始吸光度， A_i 为甲基紫不同时刻的吸光度

3.2.2 空白实验

取适量 0.1m mol/L^{-1} 的甲基紫水溶液，在不加入任何催化剂的条件下分别用高压汞灯 UV 直接照射($E=518\times 10^2\text{lx}$)、滤除紫外光照射($E=434\times 10^2\text{lx}$)和置于黑暗($E=0\text{lx}$)处，进行空白实验，考察上述几种情况下甲基紫的降解情况，实验结果如下：

表 3-2 催化剂空白条件下甲基紫的降解数据

time(min)	紫外光			滤光			遮光		
	A	C	P	A	C	P	A	C	P
0	0.654	0.010	0	0.653	0.010	0	0.654	0.010	0
10	0.443	0.0069	23.76	0.653	0.010	0	0.654	0.010	0
20	0.349	0.0054	44.01	0.653	0.010	0	0.654	0.010	0
30	0.189	0.0029	67.52	0.653	0.010	0	0.654	0.010	0
40	0.102	0.0016	82.43	0.653	0.010	0	0.654	0.010	0
50	0.035	0.0007	93.90	0.653	0.010	0	0.654	0.010	0
60	0	0	100	0.653	0.010	0	0.654	0.010	0
70	0	0	100	0.653	0.010	0	0.654	0.010	0

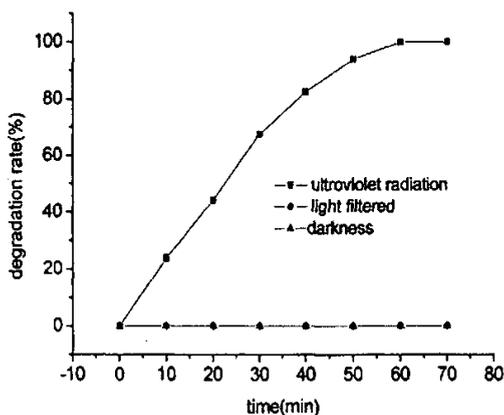


图 3-2 不同光线照射下甲基紫的降解率与时间的关系曲线

可见甲基紫在无光照时十分稳定，而通过玻璃滤光片滤除紫外光照射，甲基紫溶液亦相当稳定，没有发生降解。但在紫外光直接照射下可发生一定程度的光解，60分钟降解率接近 100%。实验证明，在无催化剂存在的条件下，甲基紫在滤除紫外光照射下不发生降解。为消除 UV 照射造成的直接光解，在以下实验中除特别说明者外，均采用玻璃片滤除紫外光的光源($E=434\times 10^2\text{lx}$)照射。

3.2.3 两种催化剂对甲基紫降解效果的比较

由 2.2.4 中实验可知, 经紫外光照射后的 AgCl 催化剂的催化效果优于未处理的胶体 AgCl 催化剂。为进一步考察光照对 AgCl 催化性能的影响, 在本实验中, 我们分别采用普通胶体 AgCl 催化剂及光敏化过的 AgCl 催化剂在相同的实验条件下对甲基紫进行光降解实验。实验中甲基紫溶液浓度采用 0.01mmol/L, AgCl 用量为 0.4mmol, 其他实验结果同上, 实验结果如下:

表 3-3 两种催化剂对甲基紫降解效果比较

Time(min)	光敏化的 AgCl 催化剂			普通的 AgCl 催化剂		
	A	C	P	A	C	P
0	0.653	0.0100	0	0.652	0.0100	0
3	0.346	0.0054	46.88	0.349	0.0054	46.46
6	0.155	0.0025	76.13	0.205	0.0032	68.60
9	0.031	0.0006	95.09	0.075	0.0012	88.38
12	0	0	100	0.011	0	98.18
15	0	0	100	0	0	100
18	0	0	100	0	0	100

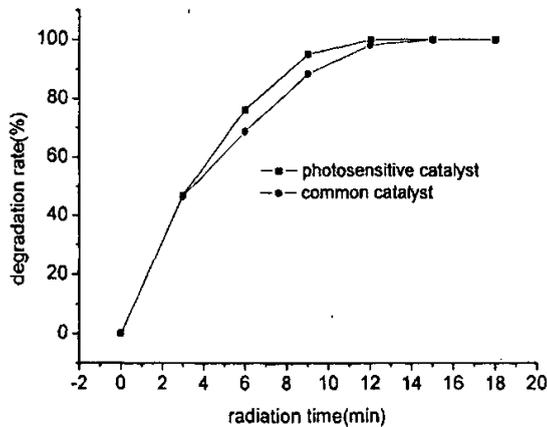


图 3-3 两种催化剂的催化效果比较

可见, 经紫外光照射后的 AgCl 催化剂的光催化效果并不优于未处理的胶体 AgCl 催化剂, 这可能是与甲基紫的本身的结构有关, 甲基紫的机构中带有三个苯环, 任一个苯环的断裂都会使其颜色消失, 因此, 与上章中的降解目标产物对硝基苯酚相比,

甲基紫是一种比较容易脱色的有机染料。

以普通 AgCl 催化剂降解甲基紫曲线中的反应物浓度的对数对降解时间作图，可得直线如图 3-4:

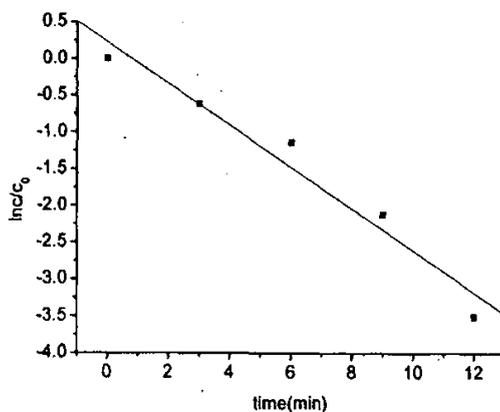


图 3-4 使用普通 AgCl 催化剂且滤光时甲基紫降解的 $\ln c/c_0-t$ 曲线

由上图曲线拟和可得到如下数据:

表 3-4 使用普通 AgCl 作催化剂时甲基紫的浓度变化的动力学处理

速率常数(k)	相关系数(R)	标准偏差(SD)
0.2838	0.9789	0.3241

由上表的分析数据可知，在此条件下甲基紫的降解反应为一级反应。

3.2.4 反应溶液的 pH 值对甲基紫降解效果的影响

3.2.4.1 缓冲溶液的配置

1) pH=2.35 的缓冲溶液的配制

准确称取乙酸铵 5.827g，移液管移取 36%的盐酸 6.5ml，将两者混合以二次水定容于洁净的容量为 250ml 的容量瓶中，得到浓度为 0.3mol/L 的 pH=2.35 的缓冲溶液。

2) pH=10.25 的缓冲溶液的配制

准确称取碳酸氢钠与碳酸钠各 6.300g 与 7.950g，将两者混合以二次水溶解后定容于洁净的容量为 250ml 的容量瓶中，得到浓度为 0.3mol/L 的 pH=10.25 的缓冲溶液。

3.2.4.2 光降解实验

甲基紫溶于水时，用精密 pH 电极测量，发现其水溶液的浓度为 pH=6.35，当溶

液的浓度小于 6.35 时, 甲基紫水溶液变蓝。在实验中我们分别用 pH=2.35 及 pH=10.25 的缓冲溶液调解反应溶液的 pH 值, 反应完毕后再用过量的酸和碱将反应溶液的 pH 值调节至 pH=6.35 测量其吸光度。其他实验步骤同上, 实验结果如下:

表 3-5 溶液 pH 值对甲基紫降解结果的影响

Time(min)	pH=2.35			pH=6.35			pH=10.25		
	A	C	P	A	C	P	A	C	P
0	0.653	0.0100	0	0.653	0.0100	0	0.652	0.0100	0
3	0.261	0.0040	59.97	0.346	0.0054	46.88	0.282	0.0044	56.81
6	0.166	0.0025	74.52	0.155	0.0025	76.13	0.151	0.0024	76.81
9	0.071	0.0011	89.08	0.031	0.0006	95.05	0.047	0.0009	92.74
12	0.024	0.0005	96.36	0	0	100	0.023	0.0001	96.46
15	0	0	100	0	0	100	0	0	100
18	0	0	100	0	0	100	0	0	100

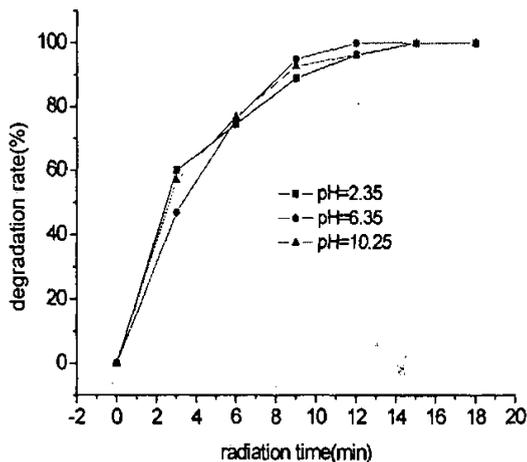


图 3-5 溶液的 pH 值对甲基紫降解效果的影响

从上述实验数据可以看出, 当反应溶液的 pH 分别调节到酸性(pH=2.35)、碱性(pH=10.25)时, AgCl 催化剂对甲基紫的降解效果没有大的差别, 与溶液在 pH=6.35 时的降解效果几乎是一致的, 而且在降解进行到 15 分钟时, 甲基紫的吸光度均已检测不到。这充分说明 AgCl 对甲基紫的光催化降解效果几乎不受反应溶液 pH 值的影响, 是一种催化效果比较稳定的催化剂。

3.2.5 催化剂的重复利用

为了考察 AgCl 的催化剂的催化性能，我们将已经进行过光催化反应的 AgCl 催化剂分离并充分洗涤，重复进行甲基紫的光催化降解实验，通过考察甲基紫的光降解率来考察 AgCl 催化剂的光催化性能。其他实验步骤同上，实验结果如下：

表 3-6 催化剂重复利用对甲基紫的降解数据

Time(min)	新制备的 AgCl 催化剂			重复利用的 AgCl 催化剂		
	A	C(mmol/L)	P(100%)	A	C(mmol/L)	P(100%)
0	0.653	0.0100	0	0.654	0.0100	0
5	0.346	0.0054	46.88	0.411	0.0064	37.18
10	0.155	0.0025	76.13	0.246	0.0038	62.31
15	0.031	0.0006	95.05	0.152	0.0025	76.72
20	0	0	100	0.058	0.0001	91.05
25	0	0	100	0.008	0	98.8
30	0	0	100	0	0	100

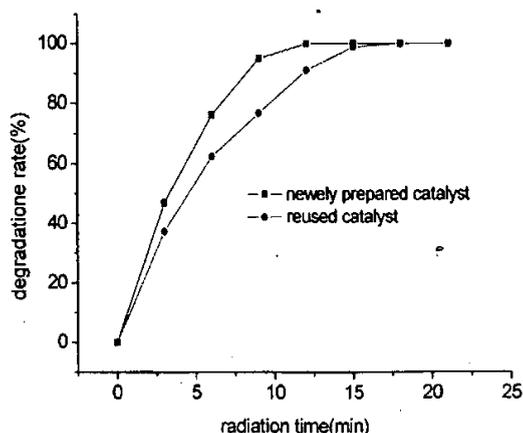


图 3-6 催化剂的重复利用

从图 3-6 可以看出，AgCl 催化剂在重复利用时，在催化降解的过程中对甲基紫的降解速度比新制备的 AgCl 催化剂对甲基紫的降解速度略慢，这可能是由于重复利用的 AgCl 催化剂的表面吸附了部分降解产物早成的。但时间允许的范围，依旧能将甲基紫溶液充分降解，其最终降解结果与新制备的 AgCl 催化剂是相同的。图 3-7 中给出了反应前后 AgCl 胶体的透射电镜，由图可知反应后 AgCl 胶体只在聚集状态

上发生了一定的变化, 反应后 AgCl 胶体的分散性比反应前 AgCl 胶体的分散性略好些。

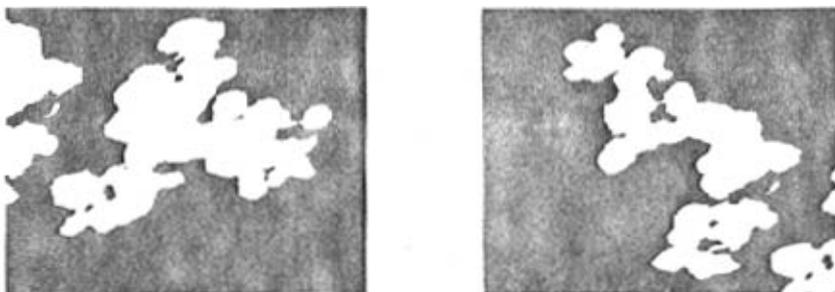


图 3-7 反应前后 AgCl 胶体的透射电镜图

反应前后的 AgCl 催化剂的 XRD 衍射图谱如下:

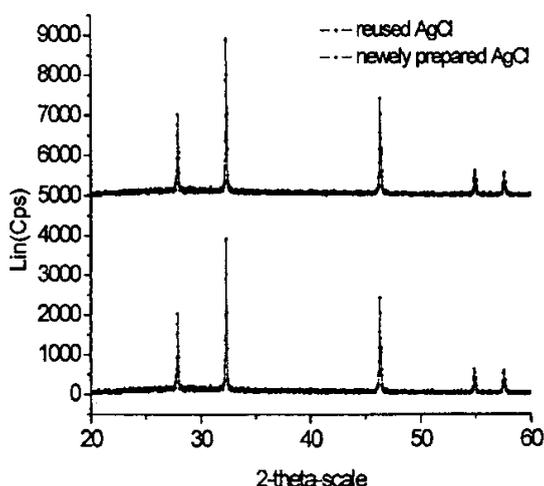


图 3-8 AgCl 催化剂反应前后的 XRD 衍射图

图 3-8 中显示出了明显的 AgCl 晶相峰($2\theta = 27.82^\circ, 32.35^\circ, 46.30^\circ, 54.81^\circ, 57.46^\circ$), 并且催化反应前后的 AgCl 晶相峰很好的吻合在了一起这说明, AgCl 催化剂在重复利用时依旧据有非常高的光催化活性, 此结论与上章是相同的, 从而更加证明了 AgCl 作为光催化剂的催化活性。

3.2.6 催化剂的用量对甲基紫降解效果的影响

为了考察催化剂用量对降解实验的影响, 我们固定了甲基紫的浓度为 0.01

mmol/L, 分别加入不同量的 AgCl 催化剂, 按前述方法对甲基紫进行降解试验, 结果如下:

表 3-7 催化剂用量改变时甲基紫的降解数据

Time(min)	AgCl(0.2mmol)			AgCl(0.4mmol)			AgCl(0.6mmol)		
	A	C	P	A	C	P	A	C	P
0	0.652	0.0100	0	0.653	0.0100	0	0.653	0.0100	0
3	0.431	0.0067	33.85	0.346	0.0054	46.88	0.226	0.0035	56.49
6	0.329	0.0052	49.48	0.155	0.0025	76.13	0.087	0.0014	86.67
9	0.272	0.0041	58.25	0.031	0.0006	95.05	0	0	100
12	0.177	0.0027	72.85	0	0	100	0	0	100
15	0.121	0.0019	81.44	0	0	100	0	0	100
18	0.065	0.0010	90.03	0	0	100	0	0	100
21	0	0	100	0	0	100	0	0	100

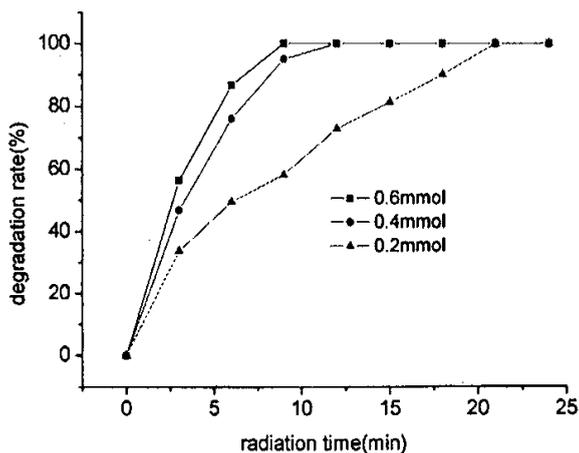


图 3-9 催化剂的用量对甲基紫降解效果的影响

可以看出, 随着催化剂用量的增大, 甲基紫达到降解平衡所需要的时间减少了, 如: AgCl 催化剂的用量为 0.2mmol 时, 本实验达到平衡需要 20 分钟左右, 催化剂的用量为 0.4mmol 时本实验达到平衡需要 12 分钟左右的时间, 而催化剂的用量提高到 0.6mmol 时, 本实验达到平衡仅需 9 分钟的时间。但同时我们从实验中也可以发现, 催化剂的用量不能改变甲基紫的最终降解百分率, 只能影响光催化降解过程中的降解速率。

3.2.7 甲基紫的浓度对降解的影响

在本实验中，我们固定催化剂的用量为 0.4mmol，分别加入不同浓度的甲基紫溶液，按前述方法对其进行降解，结果如图 3-10 所示。

表 3-8 甲基紫浓度改变时的光催化降解数据

甲基紫 Time(min)	0.005mmol/L		0.010mmol/L		0.020mmol/L		0.030mmol/L	
	A	P	A	P	A	P	A	P
0	0.322	0	0.652	0	1.309	0	1.948	0
5	0.119	62.99	0.313	52.05	0.605	46.24	1.446	27.09
10	0.031	90.25	0.080	87.5	0.299	77.09	0.601	69.71
15	0	100	0	100	0.170	86.99	0.394	80.12
20	0	100	0	100	0.103	92.06	0.242	87.79
25	0	100	0	100	0	100	0.151	92.38
30	0	100	0	100	0	100	0.049	97.5
35	0	100	0	100	0	100	0	100

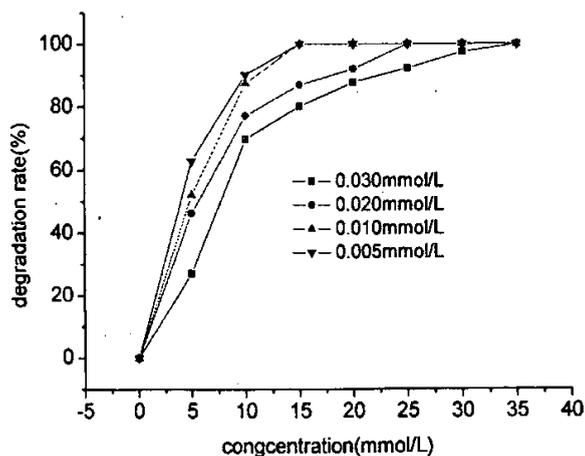


图 3-10 甲基紫浓度对降解效果的影响

由图可知，随着反应物浓度的增大，光敏化的 AgCl 对甲基紫的降解速率逐渐降低。由于甲基紫是一种比较容易脱色的物质，因此在降解过程中甲基紫浓度的变化虽然对降解速率早成了一定程度的影响，但影响效果并不明显，以浓度为 0.005mmol/L 及浓度为 0.010mmol/L 的甲基紫溶液为例，经过 5 分钟的降解，两者的降解百分率分别达到了 62.99% 与 52.05%，由此可以看出，降解目标物的浓度增大了一倍，降解百

分率的却只要 10%左右的差别。在降解时间足够长的情况下, AgCl 能使各种浓度的甲基紫完全脱色。

3.2.8 照射光源对甲基紫降解效果的影响

为了考查不同光线对甲基紫降解效果的影响, 我们分别考察了在用玻璃片滤光的条件下紫外光($E=434 \times 10^2 \text{lx}$)、阳光($E=416 \times 10^2 \text{lx}$)、室内光及遮光时甲基紫的降解效果。实验条件如前述, 降解结果如下:

表 3-9 光线对甲基紫降解效果的影响

Time(min)	UV radiation		Sunlight		Romelight		Darkness	
	A	P	A	P	A	P	A	P
0	0.653	0	0.654	0	0.653	0	0.653	0
3	0.346	46.88	0.480	26.54	0.649	5.13	0.653	0
6	0.155	76.13	0.364	44.3	0.580	11.03	0.653	0
9	0.031	95.05	0.279	57.2	0.551	15.59	0.653	0
12	0	100	0.182	72.15	0.522	19.96	0.653	0
15	0	100	0.086	86.73	0.499	23.57	0.653	0
18	0	100	0.037	94.39	0.475	27.19	0.653	0
21	0	100	0.013	97.94	0.458	29.85	0.653	0
24	0	100	0	100	0.423	35.17	0.653	0

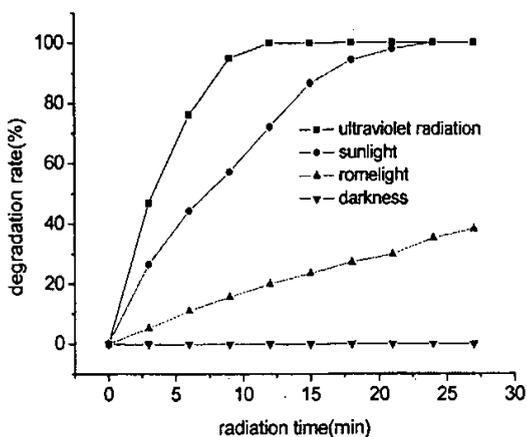


图 3-11 不同光线对甲基紫降解效果的影响

试验结果表明, 在遮光的条件下, 甲基紫本身并不发生光解。在室内光的照射下,

甲基紫的降解也非常缓慢, 24 分钟时的降解百分率仅为 35%左右。在阳光和紫外光灯的照射下甲基紫的降解比较显著, 两者虽然有差别, 但差别不大, 而且因本实验是在用表面皿滤去大部分紫外光的条件下进行的, 又一次证明了光敏化过的 AgCl 作为催化剂可以更加充分的利用阳光这一事实。

3.2.9 普通 AgCl 与 TiO₂ 对甲基紫光催化降解的降解效果比较

取等量的甲基紫溶液, 分别加入等物质的量的 AgCl 与 TiO₂ 在相同的实验条件下, 按上述实验方案对甲基紫进行降解, 实验结果如图所示:

表 3-10 AgCl 与 TiO₂ 对甲基紫的降解效果比较

Time(min)	AgCl			TiO ₂		
	A	C	P	A	C	P
0	0.653	0.0100	0	0.654	0.0100	0
3	0.346	0.0054	46.88	0.470	0.0072	28.05
6	0.155	0.0025	76.13	0.302	0.0046	53.86
9	0.031	0.0006	95.05	0.185	0.0028	71.75
12	0	0	100	0.091	0.0015	85.98
15	0	0	100	0.041	0.0001	93.7
18	0	0	100	0	0	100

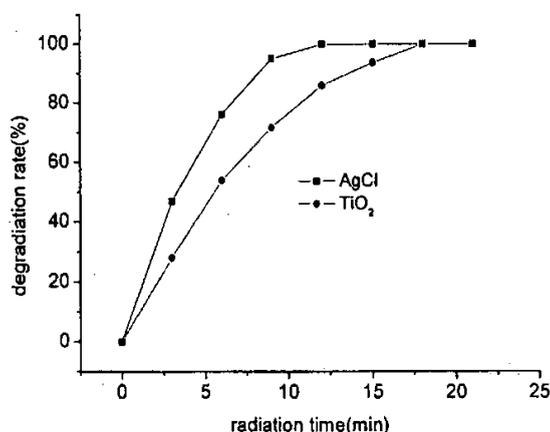


图 3-12 AgCl 与 TiO₂ 对甲基紫光催化降解的降解效果比较

从上图我们可以发现, 在相同的实验条件下, TiO₂ 对甲基紫的降解速率比 AgCl 对甲基紫的降解速率要慢。结合上章中 TiO₂ 对对硝基苯酚的降解结果与 AgCl 对对硝

基苯酚的降解结果比较，在对两种有机染料的光催化降解过程中，AgCl 均表现出了优于 TiO₂ 光催化剂的光催化性能。

本章小结:

在本章的实验中, 我们通过考察在各种不同的情况下 AgCl 作为光催化剂对水中有机染料甲基紫的降解情况来考察了 AgCl 催化剂的催化性能。在实验中我们可以发现, AgCl 光催化剂对甲基紫的光催化降解速率比较快, 在实验条件下, 通过 15 分钟的降解就能使甲基紫完全脱色。在 pH 的影响降解实验中我们可以发现, AgCl 作为光催化剂对甲基紫的降解性能是相当稳定的, 几乎不受溶液 pH 变化的影响, 显示出非常好的光催化性能。

在 AgCl 催化剂与 TiO₂ 催化剂对甲基紫的降解效果对比中我们还可以发现, 在相同的实验条件下, AgCl 光催化剂相对于 TiO₂ 光催化剂能更快的使甲基紫脱色降解。与第二章中, AgCl 与 TiO₂ 对对硝基苯酚的光降解实验相结合我们可以看到, 在这两种有机染料的脱色降解中, AgCl 表现出了更优良的光催化性能。这些数据充分证明了 AgCl 作为光催化剂的广阔应用前景, 值得我们的进一步开发与利用。

参考文献:

- [1] 林生岭, 徐绍芬, 王俊德等. 钙钛矿型 $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ 光电催化活性研究. 化学学报, 2005, 63(5): 385-390
- [2] 邓凡政, 梁娟妮, 戈霞. MoO_3 对染料光催化降解性能研究. 稀有金属, 2004, 6: 1034-1037
- [3] 刘汉霞, 国伟林, 王西奎. 碱处理对 TiO_2 光催化性能的影响. 济南大学学报(自然科学版), 2003, 3: 224-226
- [4] 国伟林, 姬广磊, 王西奎. 载锰活性炭对甲基紫染料微波降解作用研究. 济南大学学报(自然科学版), 2004(4)
- [5] 高甲友. 超声技术降解水溶液中甲基紫. 水处理技术, 2003(6): 351-353
- [6] 朱承驻, 张仁熙, 徐莺. 外加气体对等离子体降解水相中有机污染物的影响研究. 环境污染治理技术与设备, 2005(3): 37-41
- [7] 田萍, 朱海燕, 姚秉华. 三苯甲烷类染料降解菌的诱变. 选育纺织高校基础科学学报, 2004(3): 243-246
- [8] 钟爱国. 间接电化学降解甲基紫废水的可行性研究. 台州学院学报, 2000(6): 71-73
- [9] 王一平, 张金利, 宋宽秀. 生物降解甲基紫染料废水的研究. 化学反应工程与工艺, 1999(3): 225-230
- [10] ZHANG Jinli, SONG Kuanxiu, WANG Yiping, et al. Study and smulation of an cativeted sludge treatment for methyl violet waste water. Transactions of Tianjin University, 1998(2): 180-183

第四章 Ag⁺催化性能的研究

上两章的实验中均采用 AgCl 为催化剂, 由于以 AgCl 做催化剂时, 溶液中共存微量的 Ag⁺、单质 Ag, 这些因素都可能共同对光催化反应起作用。为了考察 Ag⁺的光催化性能, 在本章中我们采用 AgNO₃ 作为光催化反应的催化剂, 考察其光催化性能。

AgNO₃ 在光照下易分解, 发生如下反应:



从理论上讲, 在有机物的存在下, AgNO₃ 在光照条件下更易分解而生成银原子簇。在进行光照时, Ag⁺受到激发, 成为激发态的 Ag⁺, 可能存在两种氧化作用, 一种为氧化有机物, 还原为单质银, 另一途径恢复为基态 Ag⁺。如果 AgNO₃ 对有机染料的降解是按第一种方式进行, 说明 AgNO₃ 在有机物的降解过程中起到了简单的氧化剂的作用; 如果对有机染料的降解是按第二种方式进行, 说明 AgNO₃ 在降解过程中起到了光催化剂的作用。

为了确定 AgNO₃ 在降解过程中所起的作用, 本章分别考察了 AgNO₃ 对几种有机染料的降解情况, 并通过 Ag⁺络合法与原子吸收分光光度法研究了有机染料降解过程中 Ag⁺所起的作用。

4.1 实验方法

4.1.1 主要仪器、试剂

4.1.1.1 仪器

722E 型可见分光光度计	上海光谱仪器有限公司
300W 高压汞灯	自制
高速离心机	深圳国华仪器厂
JD-3 型光照度计	上海市嘉定学联仪表厂
pHS-25 型酸度计	上海雷磁仪器厂

GFu-201 型原子吸收分光光度计

北京分析仪器厂

4.1.1.2 试剂

活性艳红 K-2BP (A.R.)

济南化幸化工集团公司

二苯基碳酰二肼 (sDC) (AR)

天津大茂化学仪器供应站

硝酸银(AgNO₃) (A.R.)

国药集团化学试剂有限公司

三氯甲烷 (AR)

天津市科密欧化学试剂开发中心

4.1.1.3 试剂配制

1)活性艳红 K-2BP 溶液:

准确称取 0.200g 活性艳红 K-2BP, 用二次水溶解后定溶于 1000ml 棕色的容量瓶中, 配制成 200mg/L 的溶液。

2)AgNO₃ 溶液

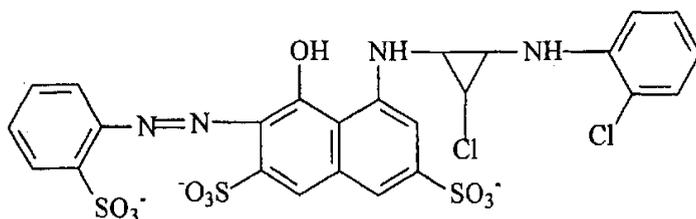
准确称取 0.849gAgNO₃, 用二次水溶解后定容于 1000ml 棕色的容量瓶中, 配制成 0.005mol/L 的溶液。

4.1.2 活性艳红 K-2BP 的光催化降解

取适量一定浓度的活性艳红 K-2BP 水溶液置于 250ml 烧杯中, 加入量一定量的 AgNO₃ 催化剂, 在电磁搅拌器的搅拌下用高压汞灯照射, 同时用玻璃滤光片滤除紫外光。每间隔适当时间, 取一定体积的反应液高速离心一分钟 (1.5×10⁵ 转/分), 然后取上层清液在 508nm 波长处用 1cm 比色皿测其吸光度, 以试剂空白为参比。

4.1.3 活性艳红 K-2BP 吸光度 A 与浓度 C 的关系曲线

活性艳红 K-2BP 的分子结构如下:



如前所述,在 0~30mg/L 的范围内,通过做图可以得到活性艳红 K-2BP 吸光度 A 与浓度 C 的关系曲线如下:

表 4-1 活性艳红 K-2BP 吸光度 A 与浓度 C 的测量数据

C(mg/L)	5	10	15	20	25	30
A	0.143	0.276	0.416	0.541	0.682	0.818

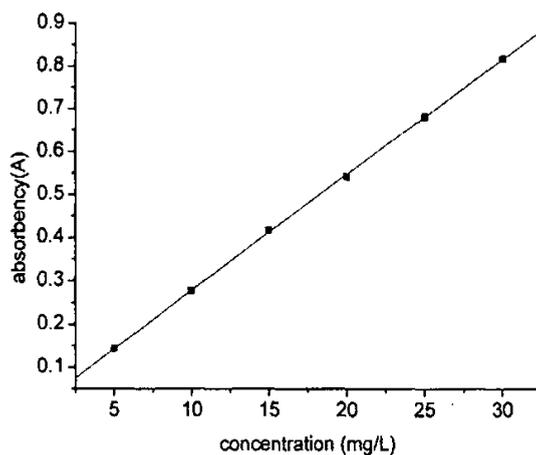


图 4-1 活性艳红 K-2BP 吸光度 A 与浓度 C 的关系曲线

分析上图得到活性艳红 K-2BP 吸光度 A 与浓度 C(mg/L)具有如下函数关系:

$$A = 0.0073 + 0.02696C \quad R = 0.9999$$

相关系数达到 4 个 9,说明活性艳红 K-2BP 的吸光度与浓度有很好的线性关系,满足了比尔定律。

则在实验条件下活性艳红 K-2BP 的光降解率 P 可以用下式表示:

$$P = \frac{A_0 - A_i}{A_0} \times 100\%$$

其中 A_0 为活性艳红 K-2BP 的初始吸光度, A_i 为不同时刻的吸光度

4.1.4 空白实验

取适量 20mg/L 的活性艳红 K-2BP 水溶液,在不加入任何催化剂的条件下分别用高压汞灯 UV 直接照射、玻璃片滤除紫外光照射和置于黑暗处,进行空白实验,结果如表 2。

表 4-2 催化剂空白条件下活性艳红 K-2BP 的降解数据

time(min)	紫外光			滤光			遮光		
	A	C	P	A	C	P	A	C	P
0	0.541	20.00	0	0.541	20.00	0	0.540	20.00	0
10	0.468	16.99	13.49	0.541	20.00	0	0.540	20.00	0
20	0.410	14.88	24.21	0.541	20.00	0	0.540	20.00	0
30	0.338	12.24	37.52	0.541	20.00	0	0.540	20.00	0
40	0.278	9.97	48.61	0.541	20.00	0	0.540	20.00	0
50	0.225	8.10	58.41	0.541	20.00	0	0.540	20.00	0
60	0.177	6.31	67.28	0.541	20.00	0	0.540	20.00	0
70	0.137	4.79	74.68	0.541	20.00	0	0.540	20.00	0

注：此处 C 的浓度单位为：mg/L。

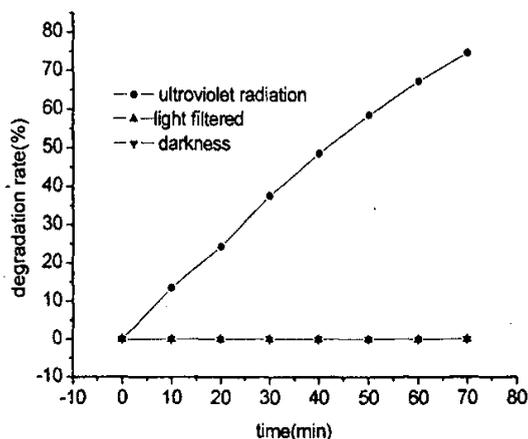


图 4-2 催化剂空白时活性艳红 K-2BP 的降解率与时间的关系曲线

由图 4-2 知，活性艳红 K-2BP 在无光照及通过玻璃滤光片滤光时十分稳定，但在紫外光直接照射下可发生一定程度的光解，70 分钟降解率接近 75%。说明在无催化剂存在的条件下，活性艳红 K-2BP 在滤除紫外光的光源照射下不发生降解。为消除 UV 照射造成的直接光解，在以下实验中除特别说明以外，均采用玻璃片滤除光源中的紫外光。

4.1.5 活性艳红 K-2BP 的降解试验实验

取 200mg/L 的活性艳红 K-2BP 水溶液适量置于体积为 250ml 的烧杯中，同时烧

杯中加入 5ml 的浓度为 0.005mol/L 的 AgNO₃ 溶液，稀释至 100ml 后作为反应溶液，按上述方法进行实验，结果如下：

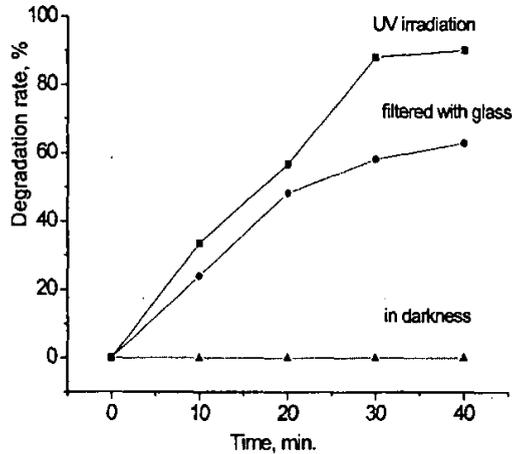


图 4-3 AgNO₃ 作为催化剂在不同光源下对活性艳红的降解曲线

从以上数据可以看出，AgNO₃ 对活性艳红的作用与 AgCl 类似。加入 AgNO₃ 后，在无光的条件下，活性艳红的吸光度几乎不发生变化。另经实验证明，在遮光条件下放置更长时间(12 小时)，活性艳红的吸光度也几乎不变化。因此，Ag⁺本身的氧化性也不足以使活性艳红脱色。而在光照条件下，加入 AgNO₃ 后可使活性艳红迅速褪色，在紫外光照下反应更为迅速，这说明 AgNO₃ 在无论在紫外光照还是滤光条件下均可加速活性艳红的分解。在本实验条件下，光照是活性艳红迅速褪色的一个必要条件，利用 AgNO₃ 作为光催化剂，可实现活性艳红在可见光下的快速降解。

4.1.6 AgNO₃ 催化性能考察试验

为考察 Ag⁺在上述反应中是起到催化剂的作用还是氧化剂的作用，我们采用原子吸收光谱法测定了反应前后溶液中的 Ag⁺浓度，结果列于表 4-3。

表 4-3 有机物存在及不存在条件下 AgNO₃ 溶液光照后 Ag⁺浓度的变化数据

Time(min)	空白			活性艳红		
	A	C	P	A	C	P
0	0.563	3.27	0	0.520	3.16	0
20	0.535	3.26	0.30	0.519	3.15	0.20
40	0.526	3.20	2.14	0.504	3.06	3.07

如果在氧化有机物的同时, Ag⁺被还原, 则在反应结束时 Ag⁺浓度应有较大的变化。从上述结果可以看出, 在有机物不存在及有机物存在条件下, 光照对 Ag⁺的浓度的影响均不大, 且在有机物存在条件下, Ag⁺的浓度变化比不存在有机物时并无很大的差异。由于 Ag⁺在溶液中浓度很低, 只有 0.025mmol/l, 因此在本实验时间内, 因光照造成的 AgNO₃ 分解为银的量很少。

活性艳红 K-2BP 的初始浓度约为 0.0067mmol/L, 而 AgNO₃ 的初始浓度为 0.025mmol/L。不妨假定 Ag⁺对活性艳红的作用为单纯的氧化反应, Ag⁺被还原为单质银, 且 1mol Ag⁺氧化 1mol 活性艳红。不考虑用 AgNO₃ 进行降解时生成物在 508nm 处吸光物质造成的影响, 从 4.1.5 中的实验数据看, 40 分钟时活性艳红 K-2BP 至少已经有 60%被降解。Ag⁺的浓度至少应下降 16%, 而从上表可以看出, 40 分钟时 Ag⁺的浓度只下降了 3%。从而说明在光催化降解过程中, 绝大部分活性艳红 K-2BP 的降解不是由于 Ag⁺氧化有机物而本身被还原所致。由此证明在活性艳红 K-2BP 的降解试验中 Ag⁺确实起到了催化剂的作用。

4.2 Ag⁺光催化氧化有机物的应用——二苯基碳酰二肼分光光度法测定溶液中的 Ag⁺

我们在实验中发现, 在 Ag⁺存在下, 无色的二苯基碳酰二肼通过紫外光照射生成二生成红色的二苯卡巴腓。二苯卡巴腓极易被三氯甲烷萃取而进入有机相, 其吸光度在一定条件下与溶液中的 Ag⁺浓度成正比。基于该反应, 我们建立了二苯基碳酰二肼分光光度测定溶液中 Ag⁺的分析方法

4.2.1 实验溶液的配制

4.2.1.1 AgNO₃ 溶液

准确称取 0.136g AgNO₃，用二次蒸馏水溶解并定容于 250mL 棕色容量瓶中，配置成浓度为 3.2×10^{-3} mol/L 的溶液。

4.2.1.2 二苯基碳酰二肼溶液:

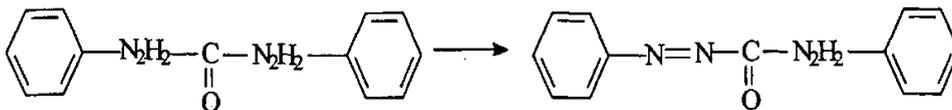
准确称取 0.5000g 二苯基碳酰二肼，加入 100mL 无水乙醇使其溶解，然后用二次蒸馏水定容于 250mL 棕色容量瓶中，摇匀，配置成浓度为 2.000g/L 的二苯基碳酰二肼溶液。

4.2.2 实验方法

取上述 AgNO₃ 溶液 20.0ml 于 250ml 烧杯中，加入二苯基碳酰二肼溶液 30.0ml，用二次水稀释至 100ml，盖上玻璃表面皿，在电磁搅拌下，用汞灯照射 30min。然后离心分离取上层清液 10.0ml，常温下用同体积的三氯甲烷萃取。萃取液在 557nm 波长处用 1cm 比色皿以试剂空白为参比，测其吸光度。

4.2.3 测定波长的选择

试验中发现，在遮光的条件下，无论是否存在 AgNO₃ 催化剂，二苯基碳酰二肼几乎不发生氧化，这与上文的结论是一致的，即 AgNO₃ 的氧化性较弱，本身不足以氧化二苯基碳酰二肼。在光照条件下，无催化剂 AgNO₃ 的存在时，二苯基碳酰二肼本身也不发生降解。但试验中发现，二苯基碳酰二肼在 Ag⁺ 的存在且光照的情况下，光氧化为红色的二苯卡巴踪：



此种红色物质极易被三氯甲烷萃取而进入有机相。可以通过测量有机相的吸光度来检验 Ag⁺ 对二苯基碳酰二肼的氧化状况。

后者的吸收曲线如图 4-4。

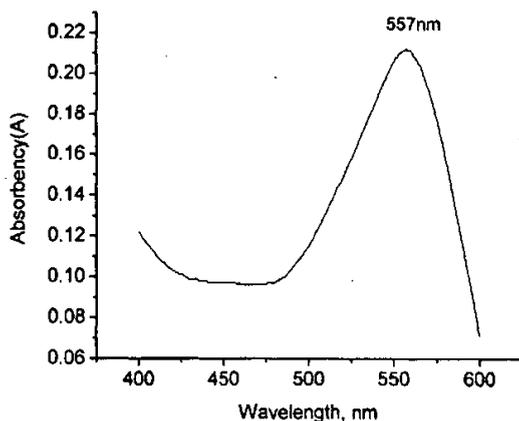


图 4-4 吸收光谱

图 4-4 中显示, 在波长 557nm 处反应产物有最大吸收峰, 因此在以下反应中均选用 557nm 为测量波长。

4.2.4 反应时间的选择

取 AgNO_3 溶液与二苯基碳酸二胍溶液各 30.0ml, 稀释至 100ml 后, 按上述方法进行实验, 测定萃取溶液的吸光度与反应时间的关系如下:

表 4-4 降解产物的吸光度随时间的变化数据

Time(min)	0	10	20	30	40	50	60
A	0,051	0.109	0.168	0.192	0.191	0.193	0.192

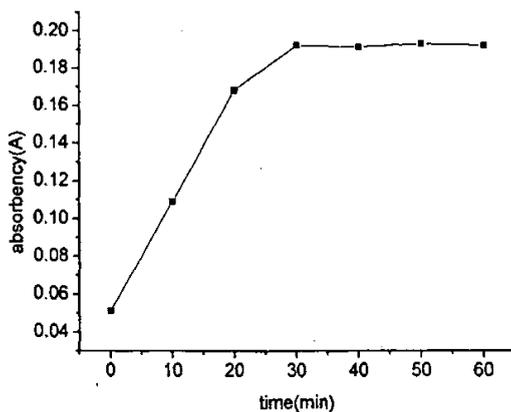


图 4-5 反应产物的吸光度随时间的变化曲线

在反应的前 30min, 反应产物的吸光度是随反应时间的延长不断增大的, 但是

30min 以后, 反应产物的吸光度趋于稳定, 可以认为此时反应溶液的性质比较稳定。因此实验采用 30min 为反应时间。

4.2.5 二苯基碳酰二肼溶液浓度的选择

移取上述 AgNO₃ 溶液 20.0ml, 分别加入二苯基碳酰二肼溶液 0ml、10.0ml、20.0ml、30.0ml、40.0ml、50.0ml、60.0ml, 稀释至 100ml 后, 按上述试验方法测定二苯基碳酰二肼溶液的浓度与产物吸光度的关系如下:

表 4-5 二苯基碳酰二肼溶液的浓度与反应产物吸光度的关系

C(mg/L)	0	200	400	600	800	1000	1200	1400
A	0	0.066	0.127	0.156	0.149	0.161	0.155	0.156

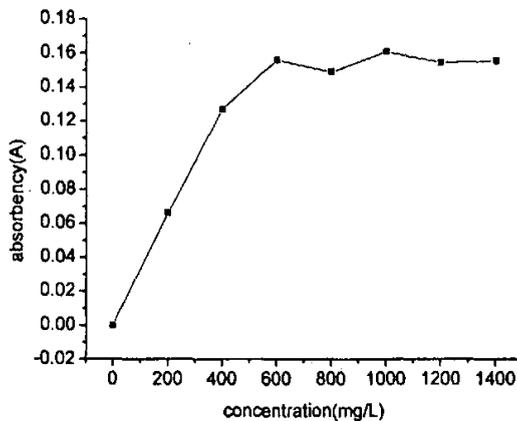


图 4-6 二苯基碳酰二肼溶液的浓度与反应产物吸光度的关系曲线

从图 4-6 可以看出, 二苯基碳酰二肼溶液的浓度范围在 0-600mg/L 之内时, 反应溶液的吸光度随二苯基碳酰二肼浓度的增大是逐渐增大的, 而在二苯基碳酰二肼溶液的浓度大于或等于 600mg/L 时, 溶液的吸光度几乎不再发生变化。从节省实验药品及减少实验误差的角度考虑, 在以下实验中采用二苯基碳酰二肼的浓度为 600mg/L。

4.2.6 溶液的 pH 值的选择

准确移取上述 AgNO₃ 溶液 20.0ml, 二苯基碳酰二肼溶液 30.0ml, 以稀 HNO₃ 调节溶液的 pH 值, 按上述实验方法研究溶液酸度的对产物吸光度影响, 结果如下所示:

表 4-6 反应溶液的 pH 值与反应产物吸光度的关系曲线

pH	2.40	3.75	4.90	5.80	6.35	6.70	7.90	9.25	10.25
A	0.006	0.047	0.104	0.125	0.125	0.125	0	0	0

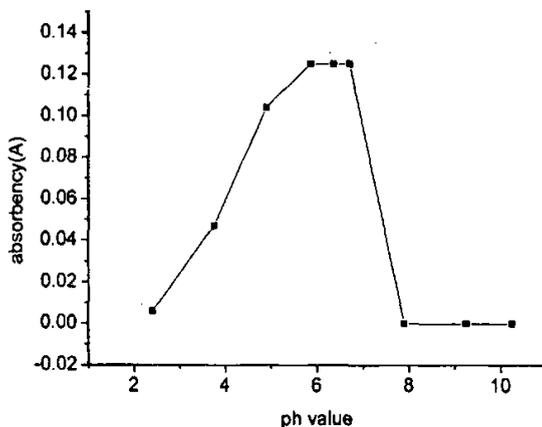


图 4-7 反应溶液的 pH 值与反应产物吸光度的关系曲线

从图 4-7 中可以看出，在其他实验条件相同的条件下，溶液的 pH 值由 2.40 增大到 5.80 时，反应产物的吸光度是逐渐增大的，当反应溶液 pH 值在 5.80~6.70 时反应产物的吸光度达到最大，且较为稳定。因此实验确定在 pH=5.80~6.70 的酸度范围内测定 Ag^+ 。

4.2.7 Ag^+ 标准工作曲线

分别取上述硝酸银溶液 1.0mL、5.0mL、10.0mL、15.0ml、20.0mL、25.0mL、30.0mL、35.0ml、40.0ml、45.0ml、50.0ml 于 250mL 烧杯中，加入 30.0mL 二苯基碳酰二肼溶液，用稀硝酸溶液调 pH 至 5.80~6.70，最后加二次蒸馏水定容至 100mL。然后按照上述实验方法测定反应产物在 557nm 处的吸光度，结果如下所示：

表 4-7 二苯基碳酰二肼的降解曲线

$C_{Ag^+}(mM)$	0.032	0.16	0.32	0.48	0.64	0.80	0.96	1.12	1.28	1.44	0.16
A	0.008	0.032	0.063	0.095	0.126	0.156	0.192	0.226	0.23	0.248	0.256

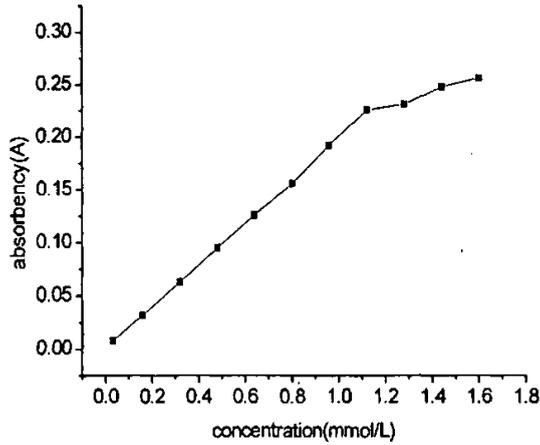


图 4-8 Ag⁺的浓度与反应溶液吸光度的关系

由图 4-8 我们可以发现, 当 Ag⁺的浓度在 $3.2 \times 10^{-5} \sim 1.12 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 时其浓度与产物的吸光度成直线关系, 当 Ag⁺的浓度大于 $1.12 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 时, Ag⁺的浓度与产物的吸光度显然不成线性关系。

取 $0 \sim 1.12 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 范围内的 Ag⁺的浓度对生成物的吸光度作图, 并对其进行线性分析, 得到 Ag⁺的标准检测曲线如图 4-9 所示:

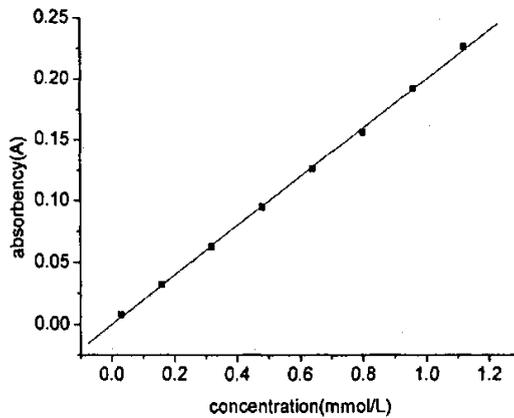


图 4-9 Ag⁺的标准检测曲线

线性分析图 4-9 可得到线性方程如下:

$$Y=A+B \cdot X$$

其中：A=-0.000275，B=0.19951

相关系数：r=0.99969，相关系数达到3个9，说明银离子的浓度与反应产物的吸光度有比较好的线性相关性，满足比尔定律。因此，可以认为此种Ag⁺的测定方法可以用来检测溶液中浓度范围为0~1.12×10⁻³mol/LAg⁺的浓度。

4.2.8 精密度和准确度实验

准确称取0.0217gAgNO₃，加入200ml二次水溶解配制成浓度为6.387×10⁻⁴mol/L的水溶液。溶液分作10份，按上述方法依次测定Ag⁺浓度，结果如表4-8。

表 4-8 精密度和准确度的测定

序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	均值	S	SD(%)
A	0.126	0.127	0.127	0.126	0.128	0.125	0.128	0.127	0.126	0.128	0.1267	0.001	0.7892
C _{Ag⁺} (×10 ⁴ mol/L)	6.329	6.379	6.379	6.329	6.429	6.279	6.429	6.379	6.329	6.429	6.362	0.05	0.7859

4.2.9 干扰离子的影响

pH=5.85~6.70条件下，溶液中的Fe³⁺、Al³⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、Cu²⁺及Fe²⁺均已沉淀析出，不会对检测结果造成影响。而Zn²⁺(3.75mg/L)、k⁺(20mg/L)及大量的Na⁺与NO₃⁻对试验结果均无影响，由于二苯基碳酰二肼是一种极易被氧化的物质，所以pH=5.85~6.70溶液中存在的氧化性离子会使试验数据变大。同时，在实验中发现，中性条件即pH=6.70时，溶液中的Cr⁶⁺(0.05mg/L)对实验结果没有影响。

4.2.10 样品分析

取20ml显影废液于250ml烧杯中，滴入5%H₂O₂10滴，加入浓HNO₃2ml，浓高氯酸4ml。在电热板上加热消解并蒸发至高氯酸冒白烟。取下，冷却后，用水冲洗杯壁，再继续加热蒸发至冒白烟直到近干。取下再冷却，加入1:1硝酸2ml，沿烧杯壁加入少量水，至电炉上加热溶解残渣，移入100ml容量瓶中，加水稀释至刻度，摇匀。取10ml上述溶液按实验方案测量显影废液中Ag⁺的含量，结果见表4-9。

表 4-9 显影废液中银的分析结果

试样	测定值(mmol/L)	相对标准偏差(%)	回收率(%, 0.01mmolAg ⁺)
显影废液	0.480	2.65	103.64

分析结果显示，样品的相对标准偏差控制在3%之内，样品的回收率也符合测量

要求。本方法所用实验仪器简单，操作方法方便、快速，精密度和准确度令人满意。作为一种 Ag⁺的新型检测方法，具有一定的实用价值，是一种比较实用的新型的溶液中 Ag⁺的测定方法。

本章小结

本章通过 AgNO_3 溶液对活性艳红 K-2BP 的降解实验发现, AgNO_3 在活性艳红 K-2BP 的降解过程中起到了光催化剂的作用, 即 AgNO_3 中的 Ag^+ 接受光子后生成激发态的 Ag^{+*} , 由 Ag^{+*} 对有机物进行氧化, 氧化后失去能量重新变为 Ag^+ 。但是实验中, 活性艳红没有彻底被降解而是生成了其他吸光度比较下的有色物质。说明 AgNO_3 对活性艳红 K-2BP 的降解能力比较弱, 不能将其彻底降解为二氧化碳和水。

在 AgNO_3 对二苯基碳酰二肼的光催化降解中发现, 在近紫外光照射下, 二苯基碳酰二肼与 Ag^+ 作用生成红色的二苯卡巴腓。产物用三氯甲烷萃取后, 其吸光度与 Ag^+ 浓度成正比。在 pH 值位于 5.80~6.70 之间、 Ag^+ 的浓度范围为 $0\sim 1.12\times 10^{-3}\text{mol/L}$ 时, 二苯卡巴腓的吸光度与 Ag^+ 浓度的关系符合比尔定律, 可用于 Ag^+ 的分析测定。与其他 Ag^+ 的检测方法相比, 本方法所用仪器简单, 操作方便、快速, 精密度和准确度令人满意。作为一种 Ag^+ 的新型检测方法, 具有一定的实用价值。在以往的研究中二苯基碳酰二肼多被用来检测溶液中的铬离子^[1-3]。本文利用二苯基碳酰二肼确立了一种新型的测定溶液中 Ag^+ 的方法。在保持二苯基碳酰二肼过量的情况下, 用 Ag^+ 在中性条件下氧化二苯基碳酰二肼生成紫红色的稳定产物, 此产物极易被三氯甲烷萃取而进入有机相, 通过测量有机相的吸光度就可以确定溶液中银离子的浓度。实验表明, 该方法与目前常用的火焰原子吸收光谱法^[4-7]、ICP-MS 法^{[8][9]}等相比, 具有设备简单、操作简便、分析快速等优点。其准确度和精密度较好, 具有一定的实用价值。

参考文献:

- [1] 卢键, 唐维学. 应用二苯基碳酰二肼光度法测定锆石精矿中微量铬的研究[J]. 广东有色金属学报, 1997, 7(1): 66-70
- [2] 吴宝庆. 二苯基碳酰二肼光度法测定精练锰铁中的微量铬[J]. 铁合金, 2002, 6: 37-39
- [3] 陈瑞兰, 刘英华, 徐引娟, 等. 二苯基碳酰二肼光度法测定镀锌层中铬[J]. 上海大学学报(自然科学版), 2003, 19(1): 80-82
- [4] 李德华, 卢华, 张兴武. 火焰原子吸收法测定水中痕量银[J]. 理化检验-化学分册, 2001, 37(10): 468
- [5] 李芳, 潘富友, 贾文平. 火焰原子吸收光谱法连续测定粉煤灰中铁、钙、镁[J]. 冶金分析, 2004, 24(6): 60-62
- [6] 王建军, 李世强, 王向丽. 火焰原子吸收光谱法测定液氨中的铁[J]. 化学分析计量, 2005, 14(1): 56-57
- [7] 沈晓芳, 王艳琴, 张勇, 等. 火焰原子吸收光谱法测定菘蓝不同部位的元素[J]. 光谱实验室, 2005, 22(1): 80-82
- [8] 孙华, 王英滨, 黄文辉. ICP-MS 测定地质样品中痕量金的预处理方法[J]. 贵金属, 2004, 25(1): 55-60
- [9] 刘江晖, 周华. ICP-MS 法同时测量食品中 8 种微量有害元素的方法研究[J]. 中国卫生检验杂志, 2004, 14(1): 2-4

致 谢

本论文是在王西奎教授的精心指导下完成的。在论文的选题、研究和撰写过程中，王老师都给予了充分的指导、支持，在我遇到困难的时候，王老师总是给予热情的鼓励和有益的启示。王老师高尚的人品、渊博的学识、严谨求实的治学态度以及对科学事业的热爱与追求、对科学前沿的敏锐把握和创造性的思维方式，深深的感染着我，使我受益匪浅；王老师严谨细致、一丝不苟的作风一直是我工作、学习中的榜样。在实际工作中，王老师为我创造了一个和谐的工作环境和良好的研究氛围，使我拓宽自己的研究领域并顺利完成研究论文。在此，首先向三年来一直帮助我的王老师表示我最诚挚的谢意！

论文作期间得到国伟林老师、王金刚老师的热情帮助，他们循循善诱的教导和不拘一格的思路给予我无尽的启迪，在此深表感谢！

感谢本实验室的各位同学给予我无私的帮助！

论文期间还得到济南大学研究生处各位老师和化学化工学院领导的关心和支持，在此一并表示感谢！

衷心感谢我的父母和家人，给我创造良好的学习环境，坚定的支持我完成了我的学业！

感谢所有给予我关心、鼓励和帮助我的朋友们！

附录

硕士期间发表和交流的学术论文:

1. 于洁玫, 王西奎, 国伟林, 王金刚. 氯化银光催化降解对硝基苯酚的研究. 国际网上化学学报, 8(5), 2006: 33
2. 于洁玫, 王西奎, 国伟林, 王金刚. 二苯基碳酰二肼分光光度法测定溶液中的银离子. 冶金分析(已接收)