





**Study on Photocatalytic Properties and
Mechanism of AgCl**

By

Yan liu

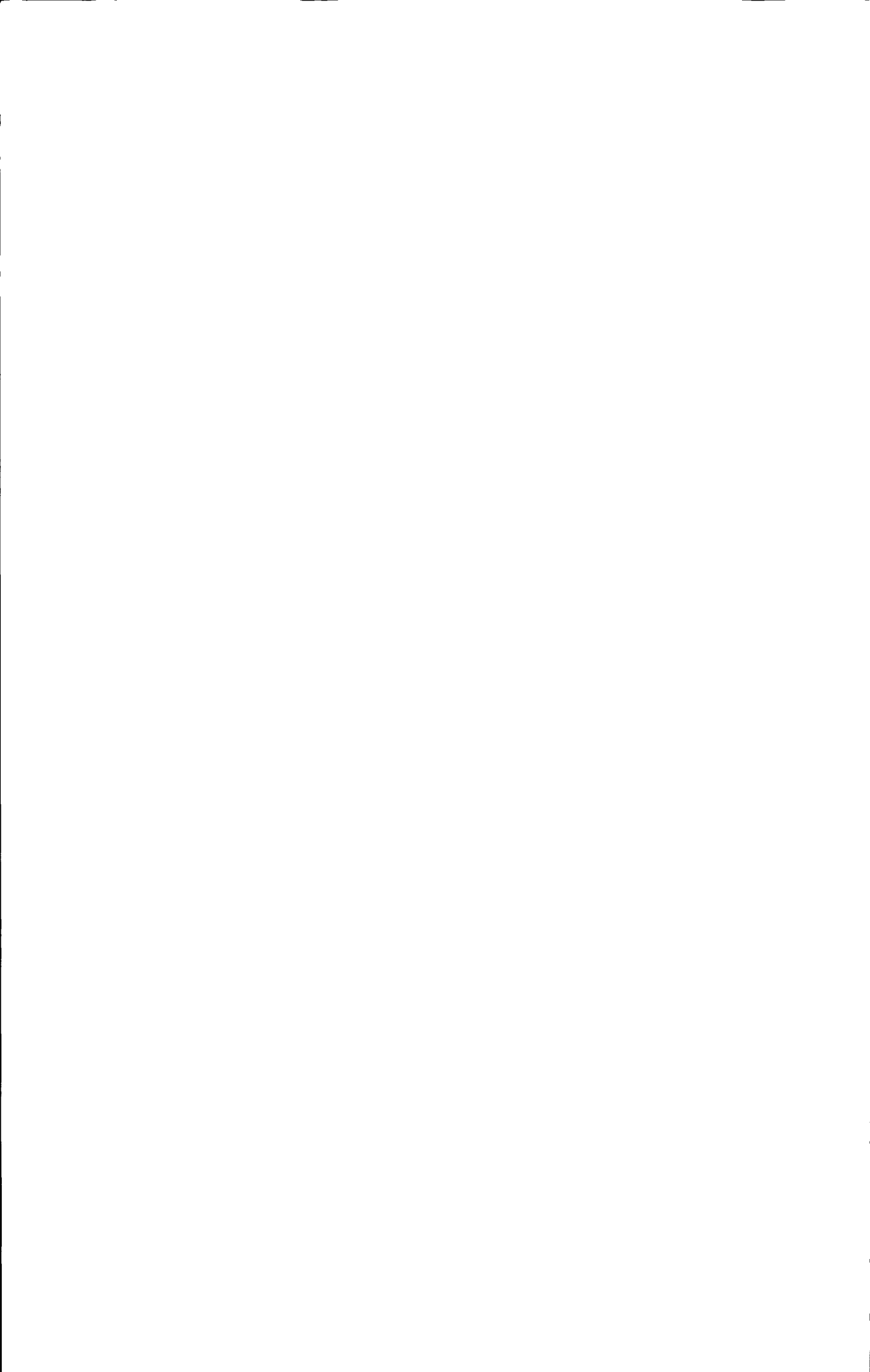
Under the Supervision of

Prof. Xikui Wang

**A Thesis Submitted to the University of Jinan
In Partial Fulfillment of the Requirements
For the Degree of Master of Engineering**

**University of Jinan
Jinan, Shandong, P. R. China**

May , 2011



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：刘艳 日期：2011.5.30

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。

公开 保密（___年，解密后应遵守此规定）

论文作者签名：刘艳 导师签名：刘艳 日期：2011.5.30



目 录

摘 要.....	III
ABSTRACT.....	V
第一章 绪 论.....	1
1.1 光催化技术研究进展.....	1
1.2 半导体光催化技术的研究.....	2
1.2.1 半导体的光催化机理.....	3
1.2.2 纳米二氧化钛光催化剂的制备.....	4
1.3 卤化银感光性的研究.....	10
1.3.1 光电子动力学反应过程的研究.....	10
1.3.2 电子陷阱及其作用.....	11
1.4 AgCl 光催化性能的研究概况.....	13
第二章 AgCl 光催化降解甲基紫.....	17
2.1 AgCl 对有机染料甲基紫的光催化降解.....	18
2.1.1 主要仪器、试剂及试剂的配制.....	18
2.1.2 实验方法.....	19
2.2 结果与讨论.....	20
2.2.1 AgCl 光催化剂的表征.....	20
2.2.2 甲基紫的标准工作曲线.....	21
2.2.3 AgCl 对甲基紫的吸附作用.....	23
2.2.4 光源对 AgCl 光催化降解甲基紫的影响.....	25
2.2.5 不同 pH 对 AgCl 降解甲基紫的影响.....	34
2.2.6 AgCl 用量对降解甲基紫的影响.....	38
2.2.7 甲基紫浓度对降解的影响.....	39
2.2.8 催化剂的重复利用.....	41
2.2.9 NO ₃ ⁻ 对甲基紫溶液降解的影响.....	42
2.3 本章小结.....	45
第三章 AgCl 光催化降解直接湖蓝 5B.....	47
3.1 AgCl 对有机染料直接湖蓝 5B 的光催化降解.....	47

3.1.1 主要仪器、试剂及试剂的配制.....	47
3.1.2 实验方法.....	48
3.2 结果与讨论.....	48
3.2.1 直接湖蓝 5B 的标准工作曲线.....	48
3.2.2 AgCl 对直接湖蓝 5B 的吸附作用.....	50
3.2.3 光源对 AgCl 光催化降解直接湖蓝 5B 的影响.....	53
3.2.4 pH 对 AgCl 降解直接湖蓝 5B 的影响.....	61
3.2.5 AgCl 用量对降解直接湖蓝 5B 的影响.....	63
3.2.6 直接湖蓝 5B 浓度对降解的影响.....	65
3.2.7 催化剂的重复利用.....	66
3.2.8 NO ₃ ⁻ 对直接湖蓝 5B 降解的影响.....	67
3.3 本章小结.....	71
第四章 机理研究.....	73
4.1 主要仪器、试剂及试剂的配制.....	73
4.1.1 仪器.....	73
4.1.2 试剂.....	73
4.1.3 试剂的配制.....	74
4.2 实验方法.....	74
4.2.1 羟基自由基测定.....	74
4.2.2 无水乙醇对 AgCl 光催化效果的影响.....	74
4.3 结果与讨论.....	74
4.3.1 羟基自由基测定.....	74
4.3.2 无水乙醇对 AgCl 光催化效果的影响.....	75
4.3.3 机理讨论.....	78
4.4 本章小结.....	79
第五章 结论.....	81
参考文献.....	83
致 谢.....	89
附 录.....	91

摘 要

自 20 世纪 60 年代光催化现象被人们发现以来,人们对其展开了广泛的研究,并发现光催化可用于降解环境中的无机或者有机污染物质。研究证明,卤化银不仅能用于摄影技术,还可用于光催化,尤其 AgCl 是近年来发现的一种新型光催化剂。

半导体光催化剂能够光催化降解很多有机污染物,使它们快速彻底矿化为 CO₂, H₂O 以及一些小分子有机物。当半导体光催化剂吸收足够能量的光子时,其价带电子从价带跃迁到导带,这便产生了光生电子(e⁻)和空穴(h⁺),而光生电子和空穴是良好的还原剂和氧化剂,能够引起表面催化反应。其中纳米 TiO₂ 半导体光催化剂倍受人们青睐。科学家在利用 AgCl 光催化分解水时发现,在近紫外光照射下,AgCl 会产生光生电子和空穴,这与二氧化钛的光催化过程相似,于是人们推测,AgCl 光催化降解环境中有机污染物的机理应该与纳米 TiO₂ 相类似。

本文通过硝酸银与氯化钠在水溶液中直接反应制备 AgCl 光催化剂,考察了它对有机染料甲基紫及直接湖蓝 5B 的吸附作用及光催化降解效果,并与空白实验进行了对照。通过照射前后 AgCl 的 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)及紫外可见漫反射光谱扫描(DRUVS)对 AgCl 光催化剂进行了表征,反应前后的 AgCl 其自身性质几乎没有发生变化,但是经照射后,颗粒表面的 AgCl 会部分分解产生许多 Ag 团簇,Ag 团簇的粒径分布广泛,从而使样品在可见光区域有广泛吸收,使得光催化剂能更有效地利用光源。由吸附实验可知,AgCl 对染料的吸附曲线属于典型的 IUPAC II 型等温线。实验过程中,我们研究了不同光源、pH、催化剂用量、染料浓度等因素对染料光催化降解的影响,并与纳米 TiO₂ 对甲基紫及直接湖蓝 5B 的光催化效果做了比较。结果表明,AgCl 在紫外光及可见光照射下都有良好的光催化活性,pH 对 AgCl 的光催化活性影响不大,加大催化剂的用量能够提高光催化效果,染料浓度越大降解速率越小。由降解不同时间的染料溶液的紫外可见吸收光谱扫描图可知,AgCl 光催化甲基紫的降解较为彻底;直接湖蓝 5B 的降解过程中产生了在 400nm 波长处有吸收峰的中间产物,并且在 AgCl 光催化剂存在条件下,该中间产物经长时间的紫外或者可见光照射都不能被完全去除。

本文通过研究乙醇对 AgCl 的光催化的影响及 AgCl 在经紫外及可见光照射后的荧光谱图,探讨了 AgCl 的光催化的机理,结果表明,AgCl 光催化机理并非同纳米 TiO₂ 一样是由于产生了具有强氧化性的羟基自由基($\cdot\text{OH}$),而是由于产生了氯自由基($\text{Cl}\cdot$)。

关键词: AgCl; 光催化; 降解; 有机污染物; 光催化机理;

ABSTRACT

The photocatalysis phenomenon was discovered in the 1960's, since then, extensive investigations has been conducted. It is found that photocatalysis can be used to degrade inorganic or organic pollutants in the environment. Researches have shown that silver halides can be used not for only photography, but also for photocatalysis. In particular, AgCl is a new type of photocatalyst which was studied recently by researchers.

Some researches had suggested that the semiconductor photocatalyst are able to degrade a wide range of organic pollutants in the environment through photocatalysis effectively and mineralize them into CO₂, water and certain types of small molecule organic materials. When a semiconductor absorbs the photon with enough energy, transion of electron from valence band to conduction band occurs , and then a photoelectron (e⁻) and a hole (h⁺) generate, which are powerful reductants and oxidants, and are capable to lead to surface catalyst reactions. Titanium dioxide is one of the semiconductor photocatalysts which has been paid extensive attentions. The electron-hole pair on AgCl photocatalyst was found by scientists during the water splitting processes under the UV radiation which was similar to TiO₂. So it was deduced that the photocatalytic mechanism of AgCl used as photocatalyzer to degrade the organic contamination in solution may be the same as TiO₂.

In the paper, the AgCl photocatalyst was synthesized by adding of a small excess amount of AgNO₃ to an NaCl aqueous solution with continuous stirring. Characterizations of as-prepared AgCl sample before and after irradiation were carried out by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) photographs and UV-visible diffuse reflectance spectroscopy (DRUVS) , and the results showed that AgCl was stable and had not been destroyed in the photocatalysis. But after irradiation there are many silver nanoparticles generated on the surface of the AgCl particles, the broad distribution of the silver particle size makes it have strong absorption in the visible-light region, which makes the AgCl photocatalyst use

sunlight better. The adsorption and photocatalytic degradation of organic dyes including methyl violet and the direct sky blue 5B by AgCl was investigated. At the same time, the blank tests without the catalyst were done as control. The results showed that the adsorption isotherm for methyl violet and the direct sky blue 5B on AgCl in the dark exhibited a typical IUPAC type II isotherm shape. It was found that the photocatalytic activity of AgCl catalyst in aqueous under the UV and visible light irradiation was very good; the pH had very little impact on AgCl photocatalytic activity; the increase of catalyst dosage was able to improve the photocatalytic effect; the higher the dyestuff concentration was, the smaller the degradation rate was. Via the UV-visible absorption spectrum of dye solutions at different degradation times, the photocatalytic degradation of methyl violet with AgCl photocatalysis was more thorough, but an intermediate product with absorption peak at 400nm wavelength was found and could not be eliminated totally during the photocatalytic degradation of the direct sky blue 5B.

Through the study of the effect of ethanol on the photocatalytic activity of AgCl, and the fluorescence spectra of benzene-1, 4-dicarboxylic acid solution with AgCl before and after irradiation, we research the mechanism of using AgCl as the photocatalyst. The results showed that, photocatalytic mechanism of AgCl is not the same as TiO₂, which produced the powerful oxidizing hydroxyl radicals (\bullet OH), but because of producing the chlorine radicals (Cl \bullet).

Key Words: silver chloride; photocatalysis; degradation; organic pollutants; photocatalytic mechanism

第一章 绪 论

1.1 光催化技术研究进展

能源危机是当今人们关注的一个重要问题,太阳能的充分利用成为解决能源危机的重要途径之一。现如今光能转化技术被人们广泛研究,目前利用太阳能的主要途径是将光能转化成热能或者电能,例如随处可见的太阳能热水器,奥地利推出的模块太阳能照明系统,太阳能电池,美国推出的太阳能停车场,德国推出的节能型太阳能住房,印度专家发明的太阳能净水装置等等^[1]。研究表明,光能也可以转化为化学能,新兴的在能源以及环境领域有着重要应用前景的光催化技术,就是利用这一原理产生的。光催化技术是一种绿色技术,它以光作为能源,以催化剂作为媒介的化学反应过程,即光通过催化剂将自身能量传递给水或其他的反应物使之激发并且发生化学变化^[2]。近几十年来大量的探索研究证实,通过光催化方法在室温下便可将水分解为氧气和氢气,也很容易将有机物氧化成水、二氧化碳和一些小分子物质。

光催化现象于1967年被藤岛昭教授发现,当时他还是东京大学的研究生。在一次试验中,藤岛昭对放入水中的氧化钛单晶进行紫外灯照射,结果发现水被分解成氧和氢。当时这一效果被命名为“本多·藤岛效果”(Honda-Fujishima Effect),该名称组合了藤岛教授和他的导师本多健一(当时东京工艺大学校长)的名字。

二十世纪70年代,几位科学家设计了一个由二氧化钛电极和金属铂电极组成的太阳光伏打电池,将电池插入水中,用近紫外光照射二氧化钛电极,发现外电路中有电流产生,与此同时二氧化钛电极和铂电极上分别释放出氧气和氢气。可见无外电源的情况下,光辐照也能将水分解为氧气和氢气。这种光伏打电池之所以能在室温下将极稳定的水分解,是由于光照时二氧化钛产生空穴,其氧化能力极高,故可将水氧化为氧气。同时,在另一端电子将氢离子还原为成氢气。此过程归结为半导体吸收具有足够能量的光子,然后产生电子-空穴对,并导致了氧化还原反应的发生。实验证明,在二氧化钛粉末表面沉积金属铂,在光照下,直接将其悬浮于水中,水也发生分解。在反应过程中,半导体作为媒介实现了光能的转化,推动化学反应的发生,而其本身在反应前后却未发生变化,起到的作用

如同催化反应中的催化剂。基于此，光催化技术蓬勃发展起来^[3-5]。

1976年Carey等^[6]在光催化降解水中有机污染物方面进行了大量研究工作，取得了良好的成绩，开辟了光催化技术在环保领域广阔的应用前景，从此在全世界范围内掀起了对半导体光催化技术在这一新兴领域的研究热潮。它的基本原理是用半导体作光催化材料，在特定波长的光的辐射下在半导体表面产生具有极强氧化性的空穴或极高反应活性的羟基自由基。这些高氧化性离子与有机污染物、细菌、病毒发生强烈的破坏作用，从而导致有机污染物被降解，细菌与病毒被杀灭，从而达到降解环境有机污染物，净化环境(水和空气)以及抑菌杀菌的作用。许多无机污染物如CN⁻，NH₃，H₂S等也能通过光催化反应而被降解。铂、金、银、汞等有害的重金属离子可被光催化反应还原为金属状态。毒性很大的Cr⁶⁺则可被光催化还原成毒性较低的Cr³⁺。目前，半导体光催化技术已成为最热门的研究方向之一，许多国家对此进行了大量的研究，并研制开发了一系列产品推向市场。光催化环保技术还有很多别的应用，例如用来生产防御紫外线的化妆品和涂料，研制绿色空调和自洁玻璃以及用来清除水面的油污等。在光催化的各种应用中，已进入市场的毕竟还是少数，所以还有大量的应用性研究和实用化技术有待开发。

1.2 半导体光催化技术的研究

印染工业废水由于色度大、组分复杂、可生化性差、毒性大、水质变化大，造成的环境污染较为严重。就目前的技术水平，国内外处理印染废水的方法仍以生物法为主。但是生物法对色度的去除率较低，而且大部分染料的可生化性很差，并且生物法仅对染料起到吸附作用而非降解作用。另外，生化法还会因为染料中存在Cu、Cr、Zn、As致使生物中毒而失去活性。于是，半导体光催化剂受到了人们的重视。

前面我们提到过，科学工作者对光催化的研究始于上世纪六十年代，并同时展开了对光催化剂的研究。1972年,Fujishima和Honda^[7]发现受辐照的TiO₂电极表面可持续发生水的氧化还原反应，并产生氢，这标志着多相光催化新时代的开始，由此，光催化材料引起了人们的广泛关注。1976年Carey等^[6]多氯联苯的光催化氧化进行了研究，这被认为是光催化技术在去除环境污染物方面的首创性研究工作。次年，有人发现在光的照射下,TiO₂对丙烯环的氧化具有光催化活性，这一

实验拓宽了光催化的应用范围，从而为有机物氧化反应提供了一条新思路。如今TiO₂，ZnO，Fe₂O₃，CdS等作为半导体光催化剂被广泛研究，这些光催化剂可催化降解多数有机污染物，使它们降解为无毒的CO₂、水以及一些小分子有机物^[8]，因此光催化剂的探索成为环境科学工作者关注的焦点。

1.2.1 半导体的光催化机理

半导体光催化剂能够光催化降解很多有机污染物，使它们快速彻底矿化为CO₂，水以及一些小分子有机物^[9]。半导体光催化剂的催化原理被广泛研究，早在1989年，Tanaka等^[10]人就已经发现有机物的半导体光催化过程是由羟基自由基(·OH)引起的，在反应体系中加入H₂O₂可增加·OH的浓度。他们的共同特点是具有能带结构^[11]，一般是由填满电子的低能价带(VB)及空的高能导带(CB)构成，能带间并不连续而是存在一个禁带。当半导体吸收等于或大于其禁带宽度即有足够能量的光子时，半导体的价带电子从价带跃迁到导带，这便产生了光生电子(e⁻)和空穴(h⁺)，而光生电子和空穴是良好的还原剂和氧化剂，能够引起表面催化反应^[12-14]。半导体光催化反应机理如图1.1所示。

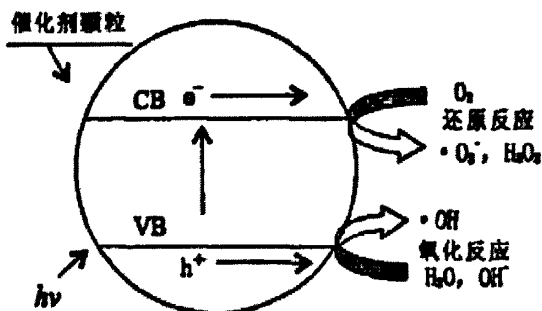
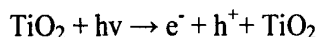
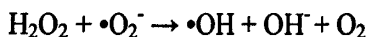
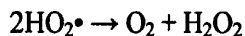
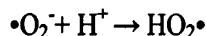
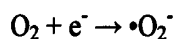
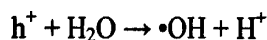


图 1.1 半导体光催化降解污染物的反应示意图

Fig. 1.1 The diagram of photocatalytic degradation for semiconductor

光生空穴具有很强的得电子能力，氧化性强，能够夺取半导体颗粒表面被吸附的物质，比如溶剂中的电子，从而使原本不反应的物质被活化氧化，同时电子受体接受表面的电子而被还原，而且光生电子也可以与水或氧发生反应，生成羟基自由基。羟基自由基是一种氧化活性非常强的物质，可以把难降解的有机物氧化为CO₂和H₂O^[15-17]。光催化机理可用下式说明：





羟基自由基是水体中存在的氧化剂中氧化能力最强的，而且活性·OH的反应能为402.8MJ/mol，高于各类有机物的化学键能，如H-O(111)，C-H(99)，N-H(93)，C-C(83)，C-O(84)，C-N(73)，也对反应物几乎无选择性，是光催化氧化反应的一种主要活性物质，所起的作用是决定性的，可由吸附于半导体表面的氧与水或者是悬浮液中的OH⁻、H₂O等物质产生。氧化作用的实现途径包括以下几种：颗粒表面键合羟基的间接氧化，粒子内部或是颗粒表面价带空穴的直接氧化，或者二者同时起作用。但是具体情况为何要视具体情况而言。

1987年，Mattews等人^[18]利用TiO₂降解水中存在的34种有机污染物质，发现他们的最终产物是CO₂和H₂O等小分子物质。下面以二氧化钛为例介绍一下半导体光催化剂的催化原理，TiO₂是一种n型半导体材料，其禁带宽度为3.2eV。当TiO₂吸收能量大于或等于3.2eV的光子时，位于价带的电子便被激发进入导带，价带上则产生空穴，这样光生电子-空穴对就形成了。光生空穴获取电子的能力非常强，能将水中的氢氧根(OH⁻)和水分子(H₂O)转化为·OH，电子则被吸附在TiO₂颗粒表面的物质或溶液中游离态的氧俘获形成O₂⁻·等自由基，这些自由基反应活性和氧化能力都极强，大多数的有机污染物以及部分无机污染物都能被它们氧化，最终降解转化为CO₂、H₂O等无毒物质^[19,20]。

1.2.2 纳米二氧化钛光催化剂的制备

纳米是一种几何尺寸的度量单位，一纳米即为百万分之一毫米，也就是十亿分之一米。纳米微粒通常是指尺寸在100纳米以下的微小颗粒。自90年代以来，纳米技术的蓬勃兴起，光催化技术在环境保护、有机合成、卫生保健等方面的应用研究也迅速发展起来，纳米量级光催化剂的研究现已成为国际上最活跃的研究领域之一。纳米光催化剂的催化活性和选择性与传统的催化剂相比有显著的优越性。

光催化降解领域目前所采用的光催化剂大多为N型半导体材料，如前面提到

过的TiO₂、ZnO、Fe₂O₃、WO₃、CdS, 还有SnO₂等, 其中TiO₂以其高活性、良好的热稳定性、长持续性、便宜的价格、对人体无害等优点倍受人们青睐, 成为研究最广泛的一种光催化剂。至今, 人们已经发现, 在紫外光照射下, TiO₂可以迅速降解3000多种难降解的有机化合物, 由此可见, 在处理高浓度和难生化降解的有机物废水方面, TiO₂光催化剂具有十分明显的优势^[21]。结合纳米材料的特点, 纳米TiO₂材料具有粒径小、比表面积大、抗紫外线性良好、表面自清洁性较好、光催化活性高等优点, 并且价格低廉、无二次污染, 符合当今人们对能源材料可持续发展的要求, 因而受到广泛关注。尤其是在环保方面, 纳米TiO₂光催化剂不仅具有净化空气、防污自清洁等功能还能杀菌除臭, 能广泛用于水处理、大气清洁、无污染化学反应以及抗菌材料等方面。

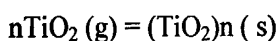
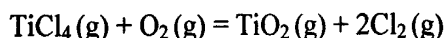
1.2.2.1 纳米二氧化钛的制备方法

纳米TiO₂有三种晶体结构, 即金红石型(Rutile)、锐钛矿型(Anatase)和无定型TiO₂。在一定的温度下, 锐钛矿型TiO₂会向金红石型TiO₂转变, 制备方法不同, 其转变温度也不相同。纳米TiO₂的制备方法有很多, 基本上可归纳为气相法和液相法两大类^[22-25]。

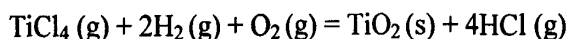
(1) 气相法

纳米TiO₂气相法的初级过程包括: 气相化学反应、表面反应、均相成核、多相压缩、凝结、聚结或熔化^[23]。气相制备法所用的钛源有TiCl₄和醇钛盐Ti(OR)₄(R=-C₂H₅,-C₃H₇,-C_nH_{2n+1})两类。化学反应可分为四类:

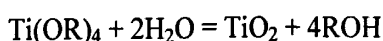
① TiCl₄与O₂氧化, 又称TiCl₄气相氧化法, 化学反应方程式为:



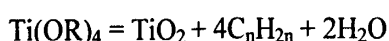
② TiCl₄氢氧火焰水解法, 化学反应方程式为:



③ 醇钛盐气相水解法, 又称气溶胶法, 化学反应方程式为:



④ 醇钛盐直接热裂解, 又称气相分解法, 化学反应方程式为:



气相法反应速度快, 能够实现连续化生产, 而且气相法制备的纳米TiO₂具有

纯度高、粒度好、粒子呈球形、分散性好、团聚少、化学活性高、表面活性大等特点，特可作为良好的催化剂材料。但气相法反应在高温下瞬间完成，条件要求高，而且产量低、成本高，因而目前我国还处于小试阶段。

(2) 液相法

目前，液相纳米TiO₂制备法在实验室和工业上应用较广泛，因为它原料来源广泛、常温下便可合成、所需设备简单、便于操作、成本较低。其主要方法如下：

① 溶胶-凝胶(Sol - Gel)法

将钛醇盐溶于溶剂(一般选用乙醇、丙醇等醇类作为溶剂)中，再加入抑制剂(盐酸、氨水、硝酸等)，然后与水发生水解反应，水解产物再失水、失醇缩聚形成溶胶，而后经烘干箱烘干、用研钵研磨、再在马弗炉中煅烧得到纳米TiO₂粉体。

② 液相沉淀法

液相沉淀法是使无机钛盐(如TiCl₄等)与氨水、碳酸铵等碱类物质发生反应，产物为沉淀物—无定形氢氧化钛，再将沉淀物过滤、洗涤、干燥，然后在不同温度下煅烧制得不同型态的纳米TiO₂。

③ 微乳液法

微乳液法是利用由表面活性剂、油(通常为碳氢化合物)、助表面活性剂(通常为醇类)以及水(或电解质溶液)组成的透明且各相同性的热力学稳定体系来进行反应。其钛源可以为TiCl₄、TiOCl₂或者钛酸丁酯等。

④ 水热法

此方法是在不锈钢反应釜内，将原料混合物置于一定温度水(一般高于100℃)的自生压力下进行反应，在水热条件下粒子成核并生长，生成形貌和大小均可控的超细粉体。

与气相法相比，液相法优点突出，但是单纯的液相法容易造成物料局部浓度过高，粒子的形状、大小不均匀，而且由于超细TiO₂颗粒细小，比表面积大，表面能又极高，干燥和煅烧过程容易引起粒子间的团聚，使其分散性变差，影响使用效果和应用范围。

1.2.2.2 纳米二氧化钛的改性方法

TiO₂带隙较宽，为3.2eV，只有在紫外光的激发下才能产生光生电子和空穴，

然而太阳光中仅含有大约4%的紫外光，而且TiO₂对可见光的响应弱，因此TiO₂对太阳光的利用率还是很低的。且光生电子和空穴容易复合，光量子效率很低，这就制约了TiO₂光催化的实际应用。于是近年来已有很多研究者通过掺杂、复合、敏化等技术，来促进光生电子和空穴的分离、转移及传递，抑制它们复合，延长其寿命，最终提高其光催化活性。

下面举例介绍一下提高TiO₂光催化性能的掺杂改性方法。

(1) 金属掺杂

①贵金属沉积：在TiO₂催化剂表面担载Pt, Pd, Ag, Au, Ru等惰性金属相当于在其表面构成一个分别以TiO₂及金属为电极的短路微电池。在TiO₂电极上产生的空穴将液相中的有机物氧化，同时光生电子则流向金属电极，将液相中的氧化态组分还原，从而降低了光生电子和空穴的复合率，这便提高了TiO₂光催化剂的反应活性^[26]。

②过渡金属离子的掺杂：Zhu等^[27,28]分别采用水热法和溶胶凝胶法制备了掺杂三价铬离子(Cr³⁺)和三价铁离子(Fe³⁺)的锐钛矿型纳米TiO₂光催化剂。经试验研究得知，掺杂Cr³⁺的TiO₂(Cr³⁺的质量分数为0.2%)和掺杂Fe³⁺的TiO₂(Fe³⁺的质量分数为0.15%)的光催化活性要均比P-25纳米TiO₂(以下简称P-25)和未掺杂的TiO₂的活性高。

③稀土金属离子的掺杂：Li等^[29]利用溶胶凝胶法制备了掺杂La³⁺的TiO₂。研究表明，掺入La³⁺能够阻止TiO₂相的转化并能提高TiO₂结构的热稳定性；增加La³⁺的掺杂量能够增加催化剂表面三价钛(Ti³⁺)的含量，减小晶体尺寸。当La³⁺掺杂量为1.2%(原子含量)时，掺杂TiO₂的光催化效率是最高的。

④稀土和贵金属共掺杂：杨莉等^[30]制备了掺杂La同时沉积Pt的TiO₂光催化剂，发现其平均粒径均小于TiO₂因而量子尺寸效应更强，催化剂的光催化性能得到了很大的提高，因为贵金属沉积量适宜时，有利于分离光生电子-空穴对。

⑤稀土和过渡金属共掺杂：Yang等^[31]采用溶胶凝胶法制备了Fe³⁺和Eu³⁺共同掺杂的纳米TiO₂颗粒，并考察了它对氯仿水溶液的光催化降解率。研究结果表明，当Fe³⁺，Eu³⁺的掺杂量分别为1.0%，0.5%(原子含量)时，掺杂纳米TiO₂的光催化降解活性提高极大，而且Fe³⁺和Eu³⁺共同掺杂的纳米TiO₂光催化活性比未掺杂任何离子、或掺杂单一离子的纳米TiO₂都高。

⑥主族金属的掺杂: Peng等^[32]通过注入和共沉淀的方法制备了掺杂 Be^{2+} 的纳米 TiO_2 光催化剂,并研究了光催化剂的活性。实验结果表明, Be^{2+} 进入了 TiO_2 晶格的空隙;当 Be^{2+} 掺杂在微粒浅的表面时,掺杂是有益的,而深入到微粒内部时,掺杂是有害的;在最佳掺杂条件下, $\text{Be}^{2+}/\text{TiO}_2$ 的光催化活性要比纯 TiO_2 的高75%。

综上所述,纳米 TiO_2 金属掺杂的方法主要有溶胶凝胶法、浸渍法和共沉淀法以及这三种方法的组合,其中溶胶凝胶法最为常用。研究还发现,并不是任何金属的掺杂都能提高纳米 TiO_2 的光催化活性;光催化降解不同物质时,同种金属的最佳掺杂量也不同;降解不同的物质,应该选择不同的金属来掺杂纳米 TiO_2 。

(2) 非金属掺杂

①氮的掺杂: Yuan等^[33]以 TiCl_4 为前驱物,直接加热尿素和 TiO_2 混合物制备了N掺杂的纳米 TiO_2 试样。实验结果表明,随着尿素含量的增加, N/TiO_2 的吸收光逐渐向长波方向移动,最终移至600 nm波长处; N/TiO_2 晶型由锐钛矿型向金红石型转化;当尿素和 TiO_2 的质量比为3,混合物煅烧温度为600℃时,制备的 N/TiO_2 光催化活性最强。

②碳的掺杂: Janus等^[34]经验证得知,P-25催化剂是制备C掺杂 TiO_2 光催化剂较好的原料。他们利用乙醇碳化作用,以P-25的 TiO_2 为原料,制备了用C掺杂的 TiO_2 光催化剂,并考察了它对氧化苯酚水溶液的光催化降解活性。实验结果表明,在紫外光的照射下,随含C量的增加, C/TiO_2 光催化活性逐渐降低,但在可见光的照射下,其光催化活性较稳定。

③其他非金属的掺杂: Madhusudan等^[35]制备了S的掺杂量为0.46%(原子含量)的纳米 TiO_2 光催化剂,并经实验证明, S/TiO_2 的吸收波长延伸到了可见光区,相应的 TiO_2 的带隙宽度由3.25eV降低到了2.88eV。

(3) 半导体复合法

近年来,在污染治理领域一种新兴技术被人们广泛研究,这便是半导体- TiO_2 复合体的多相光催化技术。复合体提高光催化性能的原理有两种争论,一种理论是复合能够促进光生载流子的产生,从而提高量子效率。另一种理论则认为,采用禁带宽度较小的半导体与 TiO_2 复合,能够延展光催化剂的吸收光谱范围,增强了光生电子-空穴对的分离效率。常用的半导体复合方法有溶胶凝胶法,共沉淀法及浸渍法。根据复合种类可将 TiO_2 复合体分为绝缘体- TiO_2 复合和半导体- TiO_2

复合^[36]。

绝缘体-TiO₂复合主要通过改变粒子粒径,增加粒子比表面积,改变颗粒表面状态如形成氧缺位、产生活性羟基自由基等来提高光催化活性。Cheng^[37]等采用溶胶凝胶法制备了SiO₂复合的纳米TiO₂粉体,研究了复合量对粒径生长和相转移的影响。研究表明, SiO₂复合量为30%(质量分数)、焙烧温度为800℃时,纳米SiO₂-TiO₂粉体的光催化活性最强,复合促进了TiO₂从锐钛矿相向金红石相的转变,并在粉体表面形成氧缺位。

与绝缘体-TiO₂复合不同,半导体与TiO₂复合则是通过提高电荷分离效率,改变半导体的带隙宽度,扩大光谱吸收范围。Okada^[38]等制备了复合SnO₂的TiO₂膜,这种膜是TiO₂为外层,以SnO₂·F为内层的壳核结构,并研究了其可见光光催化活性,研究表明,它在可见光波段具有很好的光催化性能。

(4) 负离子掺杂

蔡邦宏等^[39]利用钛酸丁酯水解浸渍方法制备了掺杂浓度为7.5%(质量分数)的硫酸铵、硫酸钛、钨酸、磷酸钨、磷酸(H₃PO₄)、乙酸钾(CH₃COOK)、磷酸二氢铵(NH₄H₂PO₄)改性的纳米TiO₂复合粉体材料。研究表明,在此浓度下,多数负离子的掺杂能使TiO₂的光催化活性优于P-25,其中活性最差的是用CH₃COOK掺杂的TiO₂,掺杂H₃PO₄和NH₄H₂PO₄则对TiO₂的光催化活性有十分明显的促进作用。

(5) 有机物敏化

催化剂表面光敏化作用是将光活性化合物通过物理或者化学方法吸附于光催化剂的表面,从而扩大激发波长范围,提高光催化反应的效率。光敏化作用能够提高半导体吸收光的波长,从而提高其量子效率。敏化剂的共同特点是它们在可见光的照射下具有激发性,而且它们的激发态的电势更负于TiO₂导带的电势,使激发电子更有可能进入TiO₂导带,因而扩大了TiO₂的激发波长范围,这便增大了TiO₂对太阳光谱的利用率,提高了它的光电活性。

①吸附剂掺杂: TiO₂光催化剂虽然光催化活性比较高,但由于大多情况下有机物的含量很低,而降解反应速率又由有机物和TiO₂的碰撞几率所控制, TiO₂自身对有机物的吸附能力又比较差,所以需要较长时间才能完成光催化反应。为使环境中的有机物能够聚集在周围,提高其光催化效率,可使用吸附性载体担载

TiO₂。研究表明,吸附性载体若对有机物的吸附能力太强或太弱都不利于光催化效率的提高^[40,41]。

②染料掺杂: Hiromasa等^[43]采用溶胶凝胶法制备了分散荧光TiO₂凝胶体薄膜,用蒸汽处理来促进TiO₂粒子晶体的增长,并研究了掺杂荧光素的TiO₂凝胶体在可见光照射下的光电能转化性质。研究结果表明,光电流作用致使染料诱导电子的迁移和达到激发状态,并使TiO₂凝胶体处于传导带状;荧光素掺杂的TiO₂凝胶体薄膜的光谱光电流与二价阴离子的染料的吸收光谱作用相同;随着TiO₂凝胶体薄膜经蒸汽处理时间的延长,光电流逐渐增加,这是由于TiO₂凝胶体的结晶化增加了它本身的导电性。

③表面活性剂掺杂: Fabbri等^[42]在溴化十六碳烷基三甲铵悬浮液中,用TiO₂光催化降解了苯酚等有机物。研究表明,有机物更易被吸附并降解。

(6) 其他方法,如表面超强酸化、表面的螯合衍生^[44]、与黏土交联、加入氧化剂和还原剂^[45]等。

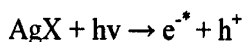
1.3 卤化银感光性的研究

1939年,Tabbot发明了卤化银摄影术,自此以后,科学家对卤化银作了大量的研究,这些研究极大的加速了摄影术的进展,也更激起了人们对卤化银感光性及卤化银曝光后光物理化学反应的兴趣。于是,研究者对其做了更深入的研究。

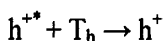
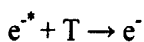
1.3.1 光电子动力学反应过程的研究

卤化银乳剂在曝光后会发生光吸收过程、陷阱的捕获过程、重新复合过程及潜影的形成过程等一系列的光物理反应与光化学反应^[46]。卤化银乳剂曝光之后,基本的反应关系式如下^[47-51]:

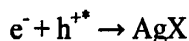
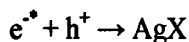
1) 卤化银吸收光能产生自由电子(e^{-*})和空穴(统称为光生载流子)的光吸收过程:



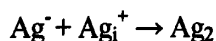
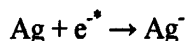
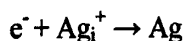
2) 自由电子和自由空穴(h⁺)分别捕获电子陷阱(T)和空穴陷阱(T_h)生成俘获态电子(e⁻)与俘获态空穴(h⁺)的过程:



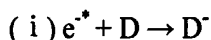
3) 电子与空穴重新复合的过程:



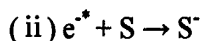
4) 电子与填隙银离子(Ag_i^+)结合即潜影的形成过程:



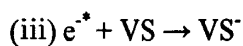
光电子与电子陷阱反应的基本过程如下:



其中, D为深电子陷阱(深度为0.15eV以上), 此过程不可逆, 其表现为光电子快速衰减。



其中, S为晶粒表面的浅电子陷阱(深度在70至150meV之间), 该过程可逆, 其表现为衰减较快速。



其中, VS为极浅电子陷阱(深度在5至30meV之间), 该过程可逆, 其表现为衰减较慢。

1.3.2 电子陷阱及其作用

很多原因造成卤化银微晶导带不连续或者向下弯曲, 因而在导带中便会形成一个一个的陷阱^[52], 陷阱捕获导带中自由运动的光电子, 并束缚它的能带状态和运动形式, 这就是所谓的电子陷阱。

卤化银的电子陷阱通常是在卤离子处形成的, 带有+0.5e的静电荷, 能够束缚自由光电子。当一个电子被电子陷阱捕获时, 电量变为-0.5e, 而后吸引填隙银离子变为+0.5e, 带正电的静电荷再去吸引自由电子, 依此循环, 就增强了对电子的束缚并促进了银簇的形成^[53]。形态上, 电子陷阱是晶体的晶格点或结构缺陷。可见电子陷阱对卤化银的感光过程有着十分重要的作用。

电子陷阱对自由光电子捕获, 是卤化银感光的基础。电子陷阱是绝大多数潜影的生成之处^[54]。各参量控制自由光电子的衰减过程的方式便是影响电子陷阱的深度或者密度分布。电子陷阱分为深、浅及非常浅三种, 前两种分布在晶粒的表

面,后者则分布在晶粒体中。俘获态电子对潜影的形成过程起主要作用,它主要是弱束缚态电子,是由非常浅的电子陷阱所捕获而形成的,这是因为填隙银离子的电子结合能大约为 0.02eV ,主要与浅俘获态的电子生成银原子。晶粒内生成的自由光电子易于被非常浅的电子陷阱所捕获,然而陷入这种陷阱中的光电子具有的热运动能完全可以使它逃离陷阱,这就使得晶粒内的自由光电子的数目和浅俘获电子的数目之间达到一种动态平衡^[55-58]。而且在这种捕获和反捕获过程中,不仅仅非常浅电子陷阱的数量达到了最大值,并且晶粒内的自由光电子由于受到晶粒表面下的填隙银离子的吸引而逐步移动到晶粒的表面。光电子到达晶粒表面后被其电子陷阱所捕获,致使大多数的表面电子陷阱被填满。由此可见电子陷阱在潜影的形成过程中具有十分重要的作用。

光电子的去处包括形成潜影,重新复合被消耗掉,及被深电子陷阱捕获,可见并不是都能参与潜影的生成^[59]。潜影的形成大约需要十到三十个光子,所以潜影形成效率或是光子利用率仅有百分之十到百分之三十,可见其效率并非百分之百。提高潜影生成效率的方法有两种^[60]:一是使自由电子与自由空穴重新复合;二是要组织多个潜影在同一晶体上生成,使之集中。

研究发现,新型的掺杂剂能够起到提高潜影形成效率或是光子利用率的作用^[61]。例如浅电子陷阱掺杂剂^[62]或羧酸盐(酯)有机化合物^[63],都能通过阻止光生自由电子与自由空穴的复合,来达到提高感光性能的目的。

感光性能受自由光电子的利用率和寿命的限制。通常对光不敏感的感光材料,则感光性能越好的其自由光电子的寿命越长;而光敏感的感光材料则反之。电子陷阱深度与光电子寿命之间有明确的对应关系,如表1所示^[64]。

表 1.1 光电子寿命与电子陷阱深度间的对应关系

Table 1.1 The corresponding relationship between electron lifetime and electron trap depth

温度条件	光电子寿命量级	电子陷阱深度(eV)
低温	ms	0.002~0.15
室温	μs	0.002~0.28
室温	ns	0.002~0.1

低温与室温条件下,光电子的寿命是不同的,其原因主要是晶粒表面电子陷阱的数密度和分布有巨大差别;室温下,晶粒表面的窄穴与填隙银离子浓度间的

差异使得有纳秒量级和微秒量级两种光电子寿命存在。若空穴的浓度远远大于填隙银离子，就会形成纳秒量级的光电子寿命；反之则形成微秒量级的光电子寿命^[64]。

1.4 AgCl 光催化性能的研究概况

光化学反应包含两个基本事件，即接受光能和光化学反应本身。若只有一种物质参加反应，并在光照条件下反应分解成构成它的各因素，这称为光分解反应。卤化银是一种普遍使用的感光材料，卤化银微粒经曝光形成潜影的过程，即为卤化银光分解反应生成银原子簇的过程。在半导体催化剂存在下发生的光化反应称为光催化反应。虽然反应类型不同，但是卤化银成像过程中潜影的形成与非均相光催化反应^[65]同属于光化学反应。

以上理论表明，卤化银成像与非均相催化具有相同的原理，二者有许多共性。卤化银成像是光的储存与记录，是半导体本身进行光解反应；非均相催化是光能的转换过程，是以空穴作为氧化剂，以光生电子作为还原剂，氧化或还原吸附于催化剂表面上的有机物或无机物。并且由于相同的光反应原理，提高光谱响应与效率的方法和基本原理也是相似的。

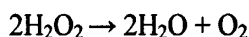
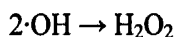
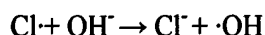
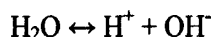
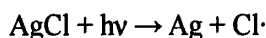
近三十年来，光催化氧化法成为废水处理的新方法。有关光催化降解有机色素的研究已有大量报道，尤其前面介绍的二氧化钛光催化降解已被研究的较为透彻，但是TiO₂只有在波长300-400nm的紫外光照射下才能发生光催化氧化反应，并且光子效率较低。为发现更为有效的光催化剂，我们研究了卤化银的光催化性能。

现如今，研究者们不仅再将卤化银单作为一种感光材料来研究，同时也研究了它在太阳能转换方面性质，证明它可作为光导材料，复合结构的卤化银颗粒感光度更高，这是由于光生载流子在复合结构的晶体中更易于分离，如Yohichi^[66]等人研究了室温下，由Al₂O₃承载的Ag及AgCl对NO_x转化的光催化作用。研究结果表明，AgCl/Al₂O₃光催化剂对NO_x的光催化转化效率明显高于Al₂O₃及Ag/Al₂O₃。

研究者发现，卤化银亦可单独作为催化剂使用，像二氧化钛一样能将水催化分解，David等^[67]人发现，氯化银涂层在紫外可见光照射下能够将水分解而释放出氧气。Martin等^[68,69]人研究证明，包覆AgCl的电极上，水能够持续发生光催

氧化反应分解为氧气。AgCl 包覆层在微过量的 Ag^+ 存在下, 能将水光催化氧化为氧气, 此时 AgCl 就起到了光催化剂的作用。在反应过程中, 包覆 AgCl 的电极上 Ag^+ 被还原成单质银, 之后又通过电极阳极的极化被重新氧化, 这就是说电化学氧化还原反应跟光化学水的氧化反应是同时发生。Stephan 等^[70]人的研究, 同样也得出了这样的结论。Gion 等^[71]人通过对 AgCl 与 Ag/AgCl 的表面性质的研究发现, 通过增强自身的感光度, AgCl 的光化学行为从紫外区域扩展到了可见光区域。Ashokkumar 等^[72]人报道了在近紫外条件下, AgCl 和 AgI 可将水催化光解产生氧气和氢气。

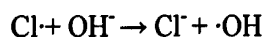
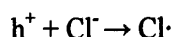
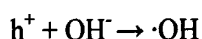
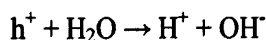
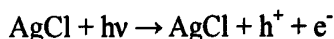
AgCl 光吸收范围的扩展到了可见光区域, 能更有效地利用光源, 这是因为在 AgCl 的表面吸附了部分 Ag^{+68} 。在近紫外光条件下, AgCl 光催化分解水的反应过程中, 价带上的电子跃迁到导带上, 产生大量的光生电子和空穴, 然后空穴再与氯离子发生反应生成次氯酸, 次氯酸在银离子的作用下分解产生氧气, 化学反应式如下:



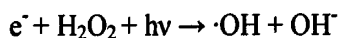
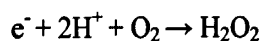
经科学家们研究发现, AgCl 不仅能光催化分解水, 也能光催化降解污水中有机污染物。汤斌^[73]等人在近紫外条件下, 利用硝酸银与氯化钠在水溶液中生成的胶体氯化银, 光催化降解了染料甲基橙、环境荷尔蒙 17- β -estradiol 等有机污染物, 并可对环境中的污染微生物进行消毒和杀菌。在同样条件下, 其降解速率和杀菌效果与氧化钛相比都有了很大的提高。宋成芳^[74]等人制备了不同粒子尺寸的 AgCl 薄膜, 并分别用它们光催化降解了五种有机色素, 结果表明, 在阳光照射 30 分钟内, 五种有机色素均降解为零, 而且的粒子尺寸越小, 对色素的降解效果越好, 比表面积较大, 降解率越高。张庆庆^[75]等人研究了胶体氯化银膜的抗菌性能, 发现它在近紫外条件下, 对大肠杆菌和青霉菌的杀菌效果很好。张燕等^[76]对 AgCl 光催化降解废水中染料的可行性进行了研究, 结果表明, 在实验条件下, AgCl 光催化降解活性艳红 K-2BP 染料效果明显。在光照条件下, AgCl 在酸性条件

下的光催化活性较碱性条件下强。Wang等^[77]在可见光下，以Ag/AgCl作催化剂降解来溶液中的甲基橙，并与氮掺杂的纳米TiO₂光催化剂作比较，结果发现，15min后，加Ag/AgCl的甲基橙溶液其降解率几乎达到了100%，而加N/TiO₂溶液中的甲基橙含量则几乎没有变化。蔡可宁等^[78]利用纳米氯化银溶胶降解甲基橙溶液有机废水，结果表明，纳米AgCl降解水中有机物时不但速率快，稳定性好，而且它在可见光下具有很好的光催化性能。

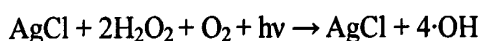
AgCl 光催化降解有机物污染物是近几年世界上光催化剂研究工作的一个新发现。近年来的研究结果证明，与其他光催化剂相比，AgCl 在光催化降解污染物方面有其独特性能，现如今，人们对于研究开发 AgCl 光催化材料越来越感兴趣。作为一种新型光催化材料，AgCl 有着非常广阔的开发空间与应用前景。人们推测 AgCl 的光催化机理与二氧化钛相似^[73]：



在有氧气存在的条件下：



总反应方程式为：



第二章 AgCl 光催化降解甲基紫

印染废水色度高, 毒性大, 难生物降解, 可极化性差, 是非常难处理的工业废水。传统的染料废水处理并不能有效去除废水中的有机染料, 印染废水中未被固定而排放到环境中的染料仍然超过 20%^[79]。因此环境科学工作者致力于研究探索新的染料废水处理方法。近年来, 光催化氧化技术治理染料废水的方法受到人们的重视, 对半导体光催化剂的研究已有大量报道, 尤其是 TiO₂ 光催化剂因其稳定性强、催化活性好、无毒等优点备受人们关注。但是 TiO₂ 对太阳光的利用率很低, 并且光生电子和空穴容易复合, 光量子效率很低, 这就制约了 TiO₂ 光催化的实际应用。所以, 科学家们正在不断研究探索其它光催化材料, 例如氯化银的研究利用。

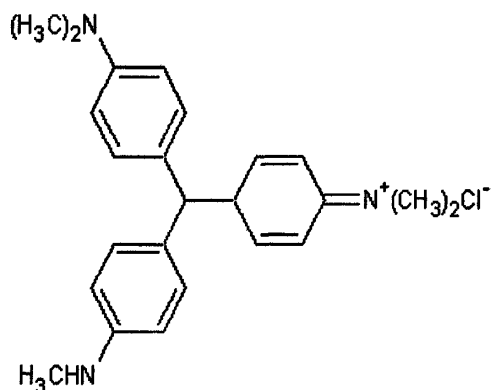
近年来, 关于胶体氯化银光催化剂的研究报道已有很多, David 等^[67]发现, 在紫外可见光照射下氯化银涂层能够将水催化分解释放出氧气。Stephan 等^[70]的研究证明, 包覆 AgCl 的电极表面水能够持续发生光催化氧化反应分解出氧气。AgCl 包覆层在微过量的 Ag⁺的存在下, 能将水光催化分解为氧气与氢气。在反应过程中, 包覆 AgCl 的电极上的 Ag⁺被还原成单质银, 然后又被重新氧化, 这就是说电化学氧化还原反应跟光化学水的氧化还原反应是同时发生。

AgCl 光催化降解污染物是人们的研究重点, 张燕等^[76]对 AgCl 光催化降解废水中染料的可行性进行了研究, 结果表明, 在实验条件下, AgCl 光催化降解活性艳红 K-2BP 染料效果明显。蔡可宁等^[78]利用纳米氯化银溶胶降解甲基橙溶液有机废水, 结果表明, 纳米 AgCl 溶胶在紫外光条件下, 对甲基橙的光催化降解率达到 100%, 在可见光条件下, 其催化降解率也能达到 90%以上, 这种效果是 TiO₂ 无法达到的。

单一或者排列紧密的 AgCl 晶体几乎没有光灵敏性, 但是当晶体表面吸附有银离子时, 具有较大比表面积的 AgCl 就会起到光催化剂的作用^[70]。AgCl 光催化降解水中有机物时速率快, 稳定性好, 具有很好的光催化性能。研究者曾推断氯化银光催化降解有机污染物的机理与二氧化钛相似, 但具体情况如何还不可知。

甲基紫俗称龙胆紫或结晶紫, 是副品红四、五、六甲基衍生物(即副品

红碱)的混合物,以五甲基衍生物为主,溶于水和乙醇,溶液呈紫色,溶于甘油、氯仿,几乎不溶于乙醚,属中等毒类。甲基紫结构中的苯环对生物降解呈抑制作用,所以传统方法很难将其降解成无机小分子,其结构式如下所示:



现在已有很多关于甲基紫降解的报道,如刘亚纳等^[80]利用气液两相滑动弧等离子体降解了甲基紫溶液,发现虽然甲基紫的共轭结构被破坏,但是溶液中仍存在少量含苯环的化合物以及一些酸等小分子化合物。国伟林等^[81]研究了微波辐照技术对甲基紫染料废水的处理效果,在有活性炭存在的条件下,甲基紫染料废水在微波辐射下能够迅速脱色。李红等^[82]采用溶胶凝胶法制备了纳米级二氧化钛微粒,并在紫外灯照射下用它光催化降解甲基紫溶液,结果表明降解效果良好,但是利用AgCl对甲基紫进行光催化降解脱色还极少有人研究。本章通过AgCl对甲基紫的光催化降解实验,研究了光照强度、溶液pH值、催化剂用量以及甲基紫浓度等因素对AgCl光催化降解甲基紫效果的影响,并与TiO₂的光催化效果作了比较。

2.1 AgCl 对有机染料甲基紫的光催化降解

2.1.1 主要仪器、试剂及试剂的配制

2.1.1.1 仪器

BL-GHX-II 型综合光化学反应仪	上海比朗仪器有限公司
TG16-WS 高速离心机	长沙湘智离心机仪器有限公司
D/MAX-γA 转靶式 X-射线衍射仪	日本理学公司
Quanta 200 型扫描电镜	美国 FEI 公司
UV-3100 紫外可见分光光度计 (附带漫反射测定装置)	日本岛津公司

数显 pH 计

上海雷磁仪器厂

2.1.1.2 试剂

甲基紫	(分析纯)	中国上海标本模型厂
氯化钠	(分析纯)	天津广成化学试剂有限公司
硝酸银	(分析纯)	国药集团化学试剂有限公司
二氧化钛	(分析纯)	北京益利精细化学品有限公司
硝酸钠	(分析纯)	国药集团化学试剂有限公司

2.1.1.3 试剂的配制

1)AgNO₃ 溶液:

分别准确称取 0.3398g、0.5097g、0.8494g、1.6987g AgNO₃，在 100mL 烧杯中用蒸馏水溶解，然后定容于 100ml 的棕色容量瓶中，配制成 0.02mol/L、0.03mol/L、0.05mol/L、0.1mol/L 的 AgNO₃ 溶液。

2)NaCl 溶液:

分别准确称取 0.1170g、0.1755g、0.2925g、0.5850gNaCl，在 100mL 烧杯中用蒸馏水溶解，然后定容于 100ml 的容量瓶中，配制成 0.02mol/L、0.03mol/L、0.05mol/L、0.1mol/L 的 NaCl 溶液。

3)NaNO₃ 溶液:

准确称取 0.1275g NaNO₃，在 100mL 烧杯中用蒸馏水溶解，然后定容于 100ml 的容量瓶中，配制成 0.015mol/L 的 NaNO₃ 溶液。

4)甲基紫溶液

准确称取 0.0393g 甲基紫，在 250mL 烧杯中用蒸馏水溶解，然后定容于 1000ml 的棕色容量瓶中，配制成 0.1mmol/L 的溶液备用。

准确量取 100.0mL 上述 0.1mmol/L 的甲基紫溶液，倒入 1000mL 棕色容量瓶中，加入蒸馏水稀释至刻度，配成 0.01mmol/L 的甲基紫溶液。

2.1.2 实验方法

向光化学反应仪的玻璃夹套瓶中加入 190mL 蒸馏水，然后加入浓度为 0.02mol/L 的 NaCl 溶液和 AgNO₃ 溶液各 5mL，遮光搅拌 30min 后，用 500W 氙

灯照射 60min，取照射前后的样品，分别用 D/MAX- γ A 转靶式 X-射线衍射仪、Quanta 200 型扫描电镜、UV-3100 紫外可见分光光度计对其进行表征。

取 190mL 一定浓度的甲基紫溶液于玻璃夹套瓶中，然后向该溶液中加入一定浓度的 NaCl 溶液和 AgNO₃ 溶液各 5mL。将玻璃夹套瓶放入光化学反应仪中，先在遮光条件下用磁力搅拌器搅拌 30min（以消除器壁吸附对溶液浓度的影响），再分别在不同条件下反应。每间隔一定时间从玻璃夹套瓶中取 4mL 样品，用高速离心机以 10000r/min 的转速离心分离 5min，之后取上清液用紫外分光光度计测吸光度，并在不加催化剂的条件下进行空白实验加以对照，进行三次试验去平均值。

2.2 结果与讨论

2.2.1 AgCl 光催化剂的表征

图 2.1 中给出了反应前后的 AgCl 光催化剂的 XRD 衍射图谱：

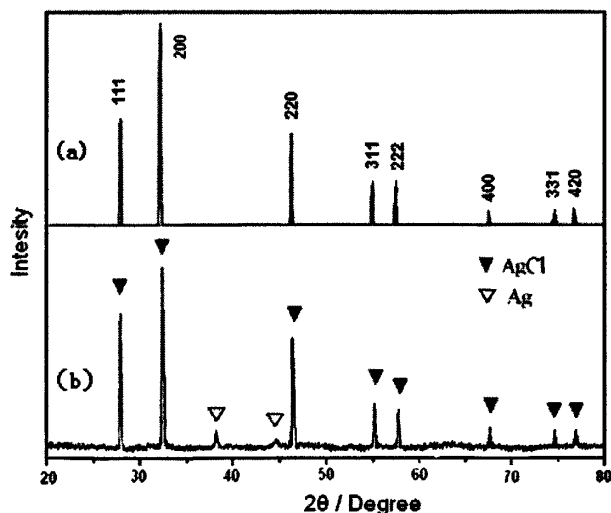


图 2.1 AgCl 样品的 XRD 谱图(a)照射前；(b)照射后

Fig. 2.1 The XRD patterns of AgCl samples (a) before radiation; (b) after irradiation

由图 2.1(a)可见光照前样品的峰值未扩展到紫外线光，表明仅有 AgCl 晶相峰，其晶格常数 a 为 5.5491 Å (JCPDS 文件：31-1238)。由图 2.1(b)可以看出，AgCl 经氙灯照射后，不仅有 AgCl 晶相峰，还有 Ag 晶相峰出现。

图 2.2 为照射前后 AgCl 的扫描电镜(SEM)图片。从图中可看出，AgCl 粒径范围在 200-500nm 之间，光照后仅是在 AgCl 颗粒表面产生许多 Ag 团簇。结果

表明 AgCl 结构稳定，光照前后差别不大。

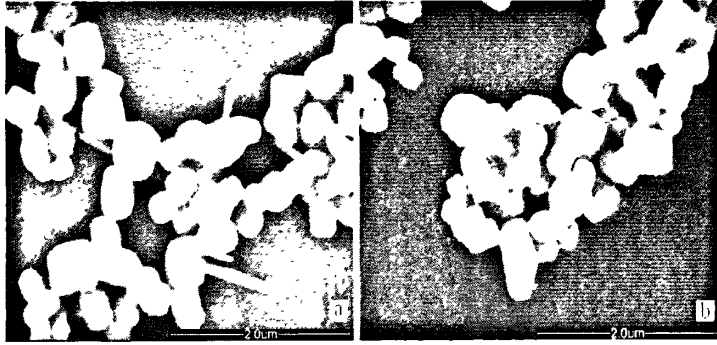


图 2.2 所制备的 AgCl 样品的 SEM 图(a)照射前；(b)照射后

Fig. 2.2 The SEM micrographs of AgCl samples (a) before radiation; (b) after irradiation

图 2.3 为照射前后 AgCl 及 TiO₂ 纳米颗粒的紫外可见漫反射光谱图，由图可见，未经照射的 AgCl 仅在紫外区有吸收，而经光照后 AgCl 在紫外光区及可见光区均有吸收。这是因为光照后 AgCl 颗粒表面产生纳米 Ag 颗粒，其粒径又分布广泛，使得样品在可见光区域内有广泛吸收，从而使 AgCl 光催化剂能更有效地利用太阳光。

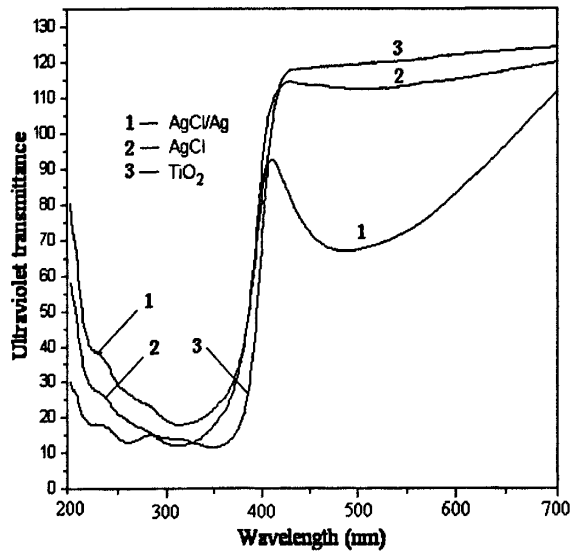


图 2.3 照射前后 AgCl 及 TiO₂ 纳米颗粒的紫外可见漫反射光谱图

Fig. 2.3 The UV-Vis diffuse reflectance spectra of fresh and irradiated AgCl and TiO₂

2.2.2 甲基紫的标准工作曲线

取浓度为 0.01mmol/L 的甲基紫溶液用紫外可见分光光度计扫描，将扫描波长范围设为 200nm~700nm 之间，扫描图如图 2.4 所示，由图可见甲基紫的最大

吸收波长为 583nm。

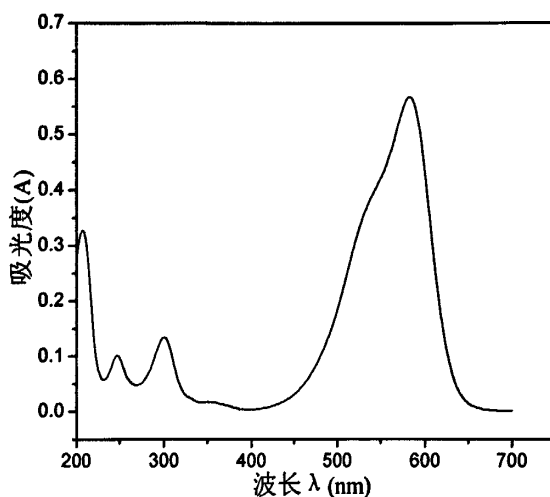


图 2.4 甲基紫的 UV-Vis 扫描图

Fig. 2.4 The UV-Vis scanning of Methyl violet

分别取配制好的 0.1mmol/L 的甲基紫溶液 2.0mL、4.0mL、6.0mL、8.0mL、10.0mL 置于五只洁净的 100mL 的容量瓶中，用蒸馏水稀释至刻度，摇匀，然后在 583nm 波长下测其吸光度，重复三次取其平均值，结果列于表 2.1。

表 2.1 不同浓度甲基紫溶液的吸光度

Table 2.1 The data of standard curve of Methyl violet at different concentrations Methyl violet

体积 V(mL)	0	2	4	6	8	10
浓度(mmol/L)	0	0.002	0.004	0.006	0.008	0.010
吸光度 A	0	0.117	0.231	0.357	0.481	0.599

由以上数据做图，可以得到甲基紫溶液的标准曲线图如下：

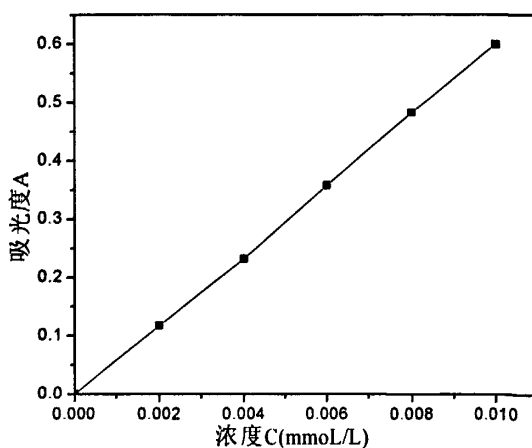


图 2.5 甲基紫溶液的标准曲线

Fig. 2.5 Standard curve of Methyl violet

由上图可得到甲基紫溶液吸光度 A 与浓度 C(mmol/L)之间的函数关系如下:

$$A=60.7C-0.0072 \quad R^2=0.9998 \quad R=0.9999$$

其相关系数为 0.9999, 说明甲基紫溶液的吸光度与浓度具有很好的线性关系, 满足比尔定律。因此, 在实验条件下甲基紫的降解率 P 可以根据下式进行计算:

$$P = \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) \times 100\% = \left(\frac{A_0 - A_t}{A_0} \right) \times 100\%$$

上式中, P表示甲基紫的降解率; C₀、A₀分别代表甲基紫原始溶液的质量浓度和583nm处的吸光度; C_t、A_t分别为t时刻时甲基紫溶液的质量浓度和583nm处的吸光度。由此可见, 测得溶液的吸光度便可计算出溶液中甲基紫的降解率。

2.2.3 AgCl 对甲基紫的吸附作用

2.2.3.1 AgCl对甲基紫的吸附曲线

分别取不同浓度的甲基紫溶液, 加入 5mL0.03mol/L 的 NaCl 溶液和 AgNO₃ 溶液 (即 AgCl 的质量为 2.15×10⁻²g)。在遮光条件下进行磁力搅拌, 吸附 30min 后, 取样离心分离, 之后取上层清液用紫外分光光度计在 583nm 处测其吸光度, 重复三次取平均值, 计算 AgCl 对甲基紫的吸附量, 结果列于表 2.2。

表 2.2 AgCl 对溶液中甲基紫的吸附数据

Table 2.2 Adsorption data of methyl violet dsorpted on AgCl in aqueous solutions

甲基紫溶液的浓度(mmol/L)	吸附率 P(%)	氯化银的质量 (×10 ⁻² g)	吸附量 (×10 ⁻² mmol/gAgCl)
0.001	50.00	2.15	0.442
0.002	40.78	2.15	0.721
0.005	31.70	2.15	1.40
0.01	28.82	2.15	2.55
0.015	28.71	2.15	3.81
0.02	34.87	2.15	6.16
0.03	26.86	2.15	7.12
0.04	28.21	2.15	9.97
0.05	42.13	2.15	18.62

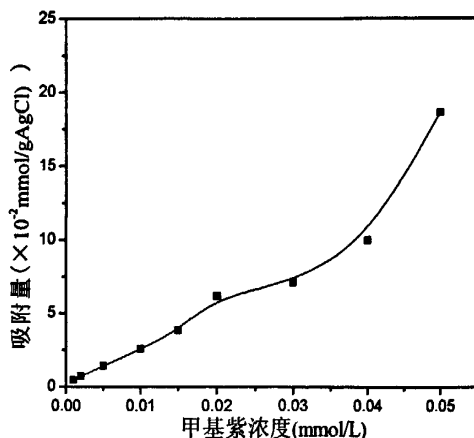


图 2.6 甲基紫浓度与吸附量的关系

Fig. 2.6 The relationship between concentration of methyl violet and adsorption

由吸附曲线可知, AgCl 对甲基紫的吸附曲线属于典型的 IUPAC II 型等温线, 这说明吸附剂是无孔和大孔物质, 或者对应着从单层吸附到多层吸附的过渡。

2.2.3.2 pH 对 AgCl 吸附甲基紫的影响

分别将 0.010 mmol/L 的甲基紫溶液的 pH 调至 2.07、4.90、7.55、9.95, 实验方法与用量同实验 2.2.3.1, 间隔一定时间取样离心测吸光度, 计算 AgCl 对甲基紫的吸附量, 见表 2.3。

表 2.3 pH 对 AgCl 吸附甲基紫的影响

Table 2.3 Effect of pH to the adsorption of methyl violet on AgCl

Time(min)	pH=2.07		pH=4.90	
	吸附率 P(%)	吸附量 ($\times 10^{-2}$ mmol/gAgCl)	吸附率 P(%)	吸附量 ($\times 10^{-2}$ mmol/gAgCl)
0	0.00	0.00	0.00	0.00
1	45.25	4.00	27.76	2.45
2	47.00	4.15	26.81	2.37
3	49.00	4.33	27.76	2.45
5	47.75	4.22	27.76	2.45
10	48.75	4.31	27.57	2.44
15	49.75	4.40	30.23	2.67
20	50.25	4.44	28.52	2.52
25	50.25	4.44	29.47	2.60
30	50.25	4.44	29.85	2.64

表 2.3 (续) pH对AgCl吸附甲基紫的影响数据

Table 2.3 Data of effect of pH to the adsorption of methyl violet on AgCl (continued)

Time(min)	pH=7.55		pH=9.95	
	吸附率 P(%)	吸附量 ($\times 10^{-2}$ mmol/gAgCl)	吸附率 P(%)	吸附量 ($\times 10^{-2}$ mmol/gAgCl)
0	0.00	0.00	0.00	0.00
1	24.81	2.19	54.07	4.78
2	25.19	2.23	54.47	4.81
3	24.24	2.14	56.50	4.99
5	28.05	2.48	61.79	5.46
10	27.67	2.45	60.37	5.34
15	26.34	2.33	61.59	5.44
20	26.53	2.34	63.62	5.62
25	27.67	2.45	63.62	5.62
30	28.82	2.55	64.23	5.68

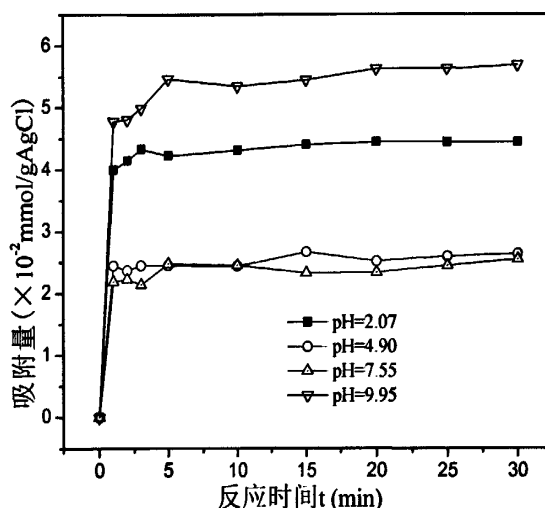


图 2.7 pH对AgCl吸附甲基紫的影响曲线

Fig. 2.7 The Effect of pH to the adsorption of methyl violet on AgCl

由图可见，随 pH 的增大，AgCl 对甲基紫的吸附量先减小后增大；但是 pH 接近中性时，pH 对 AgCl 对甲基紫的吸附几乎没有影响。

2.2.4 光源对 AgCl 光催化降解甲基紫的影响

2.2.4.1 空白实验

取 0.01mmol/L 的甲基紫水溶液 190mL 于光化学反应仪的玻璃夹套瓶中，在

不添加任何催化剂的情况下，放入光化学反应仪中，反应前先打开磁力搅拌器搅拌 30min，再分别在 300W 汞灯、500W 氙灯及遮光条件下进行空白实验，考察以上这几种情况下溶液中甲基紫的降解情况，实验结果列于表 2.4：

表 2.4 催化剂空白条件下溶液中甲基紫的降解数据

Table 2.4 Data of degradation of methyl violet without photocatalyst in aqueous solutions

Time(min)	P(%)		
	500 瓦氙灯	300 瓦汞灯	遮光
-30	0.00	0.00	0.00
-29	9.31	4.28	5.96
-28	8.94	4.47	7.02
-27	8.38	3.35	7.72
-25	8.19	3.91	6.49
-20	8.94	5.96	8.95
-15	7.26	5.4	8.42
-10	8.01	5.21	8.25
-5	7.82	5.96	9.12
0	8.01	6.15	8.77
1	7.26	6.52	8.77
2	8.38	6.52	9.30
3	7.64	5.4	9.12
5	7.08	6.52	8.95
10	7.45	8.94	8.77
15	7.08	13.22	9.12
20	9.31	16.2	8.95
25	9.87	20.48	8.95
30	8.38	24.02	9.12

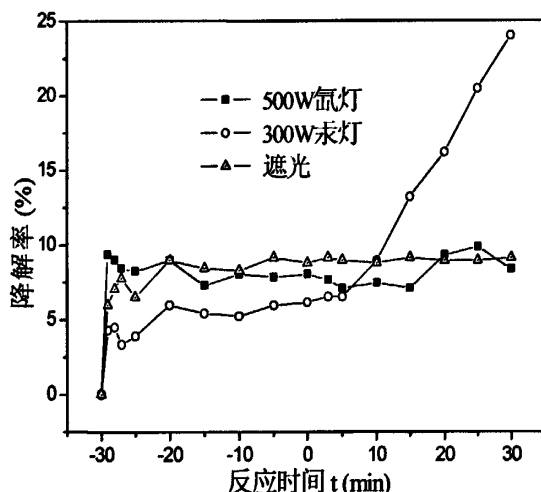


图 2.8 催化剂空白条件下溶液中甲基紫的降解曲线
Fig. 2.8 Degradation of methyl violet without photocatalyst

由实验结果可知，反应 30min 后，溶液中的甲基紫在 500W 氙灯及遮光条件下十分稳定，从吸光度降低的情况看，溶液中的甲基紫并非因降解而减少，而是由于光化学反应仪中的玻璃夹套瓶对甲基紫的吸附作用，使甲基紫被吸附到器壁上；300W 汞灯照射 30min 后，降解率达到 24% 以上。实验证明，在无催化剂存在的情况下，甲基紫在可见光或者遮光条件下并不发生降解。

2.2.4.2 不同光源下 AgCl 对甲基紫的光催化降解

取 0.01mmol/L 的甲基紫水溶液 190mL 于光化学反应仪的玻璃夹套瓶中，然后向该溶液中加入浓度均为 0.03mol/L 的 NaCl 溶液和 AgNO₃ 溶液分别 5mL，反应前先打开磁力搅拌器搅拌 30min，再分别在 500W 氙灯、300W 汞灯及遮光条件下反应，考察以上这几种情况下溶液中甲基紫的降解情况，实验结果列于表 2.5，其不同反应时间的样品的紫外可见光谱扫描图分别见图 2.10、图 2.11 及图 2.12。

表 2.5 不同光源下 AgCl 光催化降解甲基紫的数据
 Table 2.5 Data of photocatalytic degradation of methyl violet by AgCl
 under different light source

Time(min)	P(%)		
	500 瓦氙灯	300 瓦汞灯	遮光
-30	0.00	0.00	0.00
-29	24.43	23.72	24.81
-28	26.91	26.00	25.19
-27	24.43	22.96	24.24
-25	29.96	26.38	28.05
-20	30.15	25.05	27.67
-15	28.82	26.76	26.34
-10	28.24	25.43	26.53
-5	27.29	25.24	27.67
0	29.20	26.94	28.82
1	98.28	45.54	29.01
2	98.47	58.44	28.44
3	98.66	68.50	27.67
5	98.85	85.39	26.72
10	99.05	96.39	27.48
15	99.43	99.81	26.72
20	99.81	100.00	27.10
25	100.00	100.00	28.05
30	100.00	100.00	28.24

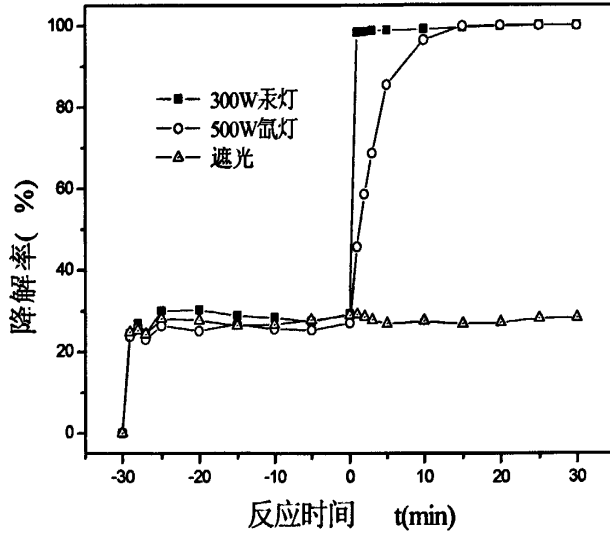


图 2.9 以 AgCl 为催化剂, 不同光源下甲基紫的降解情况
 Fig. 2.9 Photocatalytic degradation of methyl violet by AgCl under different light source

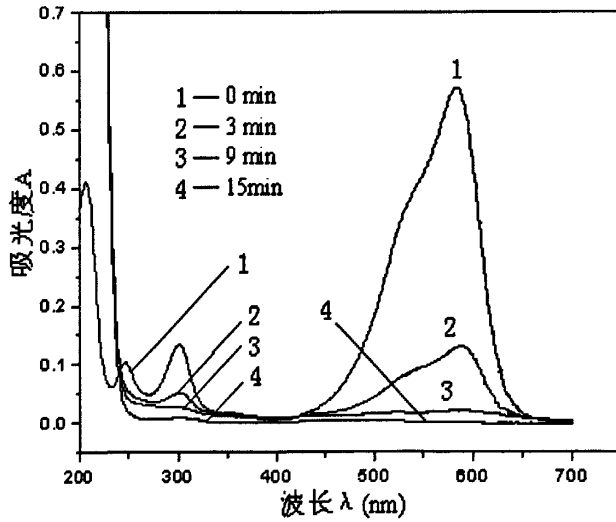


图 2.10 500 瓦氙灯下 AgCl 降解甲基紫的 UV-Vis 扫描图
 Fig. 2.10 The spectra of methyl violet during photocatalysis by AgCl under the Xe light irradiation

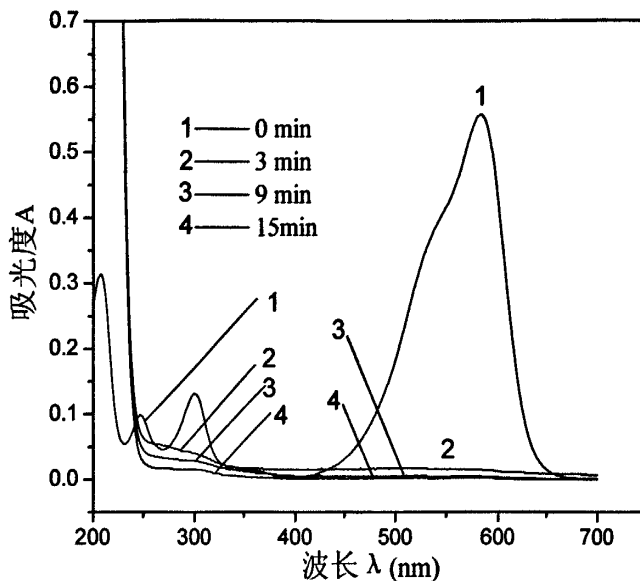


图 2.11 300 瓦汞灯下 AgCl 降解甲基紫的 UV-Vis 扫描图
 Fig. 2.11 The spectra of methyl violet during photocatalysis by AgCl under the Hg light irradiation

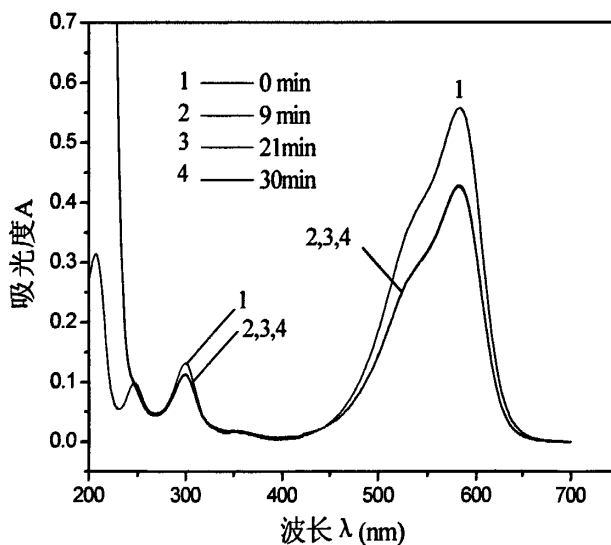


图 2.12 遮光条件下 AgCl 降解甲基紫的 UV-Vis 扫描图
 Fig. 2.12 The spectra of methyl violet during photocatalysis by AgCl without light

实验结果表明, 遮光时, 在 AgCl 存在条件下, 甲基紫十分稳定并未降解, 仅是被 AgCl 吸附; 以 AgCl 为光催化剂降解甲基紫, 在 500W 汞灯和 300W 汞灯照射下, 分别经过 10min 和 2min, 甲基紫的降解率达到 90% 以上, 虽然甲基

紫的降解速率在紫外光下比在可见光下要快，但是最终降解率都能达到 100%，并且甲基紫降解后并没有新的中间产物产生。

为了更仔细观察甲基紫的降解情况，我们将在 500W 氙灯和 300W 汞灯照射下反应溶液的取样时间缩短为 30s，结果显示，在 500 瓦氙灯和 300W 汞灯照射下，甲基紫降解迅速，数据如表 2.6 所示。

表 2.6 不同光源下 AgCl 光催化降解甲基紫的数据
Table 2.6 Data of photocatalytic degradation of methyl violet by AgCl under different light source

Time(s)	P(%)	
	500 瓦氙灯	300 瓦汞灯
0	0.00	0.00
30	44.86	68.32
60	54.81	97.63
90	62.32	99.57
120	58.52	99.57
150	72.59	99.35
180	76.84	99.57
210	79.61	99.35
240	83.85	99.57

可见，在紫外光和可见光下，AgCl 具有良好的光催化活性。传统的光催化剂对可见光的利用率很低，而 AgCl 却能充分利用可见光，这是 AgCl 的优越之处。于是，后续实验我们重点研究 AgCl 在可见光下的光催化性能。

2.2.4.3 不同光源下TiO₂对甲基紫的光催化降解

取 190mL0.010mmol/L 的甲基紫溶液于玻璃套瓶中，为保持与以 AgCl 为光催化剂时的浓度一致，向溶液中加入 10mL 蒸馏水，再加入 20mgTiO₂（与 AgCl 光催化剂的质量保持一致）。在不同光源下反应，反应前先遮光搅拌 30min，降解结果如表 2.7 及图 2.13 所示。可见以 TiO₂ 为光催化剂，在 500 瓦氙灯照射下，甲基紫 30min 后降解约 73%；在 300 瓦汞灯照射下，反应 30min，甲基紫的降解率接近 100%；而在遮光条件下甲基紫并未发生降解，仅发生吸附，吸附率为 12% 左右。500 瓦氙灯与 300 瓦汞灯照射下不同反应时间样品的紫外可见光谱扫描图分别见图 2.14 及图 2.15。

表 2.7 光源对TiO₂光催化降解甲基紫的影响数据
 Table 2.7 Data of Effect of light source on photocatalytic degradation
 of methyl violet by TiO₂

Time(min)	P(%)		
	500 瓦氙灯	300 瓦汞灯	遮光
-30	0.00	0.00	0.00
-29	14.03	11.42	12.10
-28	13.63	10.22	11.49
-27	13.83	10.22	12.30
-25	15.03	11.62	13.10
-20	12.42	10.62	10.89
-15	12.63	10.42	11.09
-10	13.83	11.02	11.69
-5	12.02	11.82	12.30
0	14.43	11.42	11.69
1	18.84	46.29	11.29
2	20.84	65.33	11.09
3	23.25	78.76	11.49
5	30.06	89.58	11.90
10	41.48	98.00	10.89
15	49.90	98.40	10.48
20	60.52	99.00	11.90
25	66.93	99.40	11.49
30	73.15	99.80	12.30

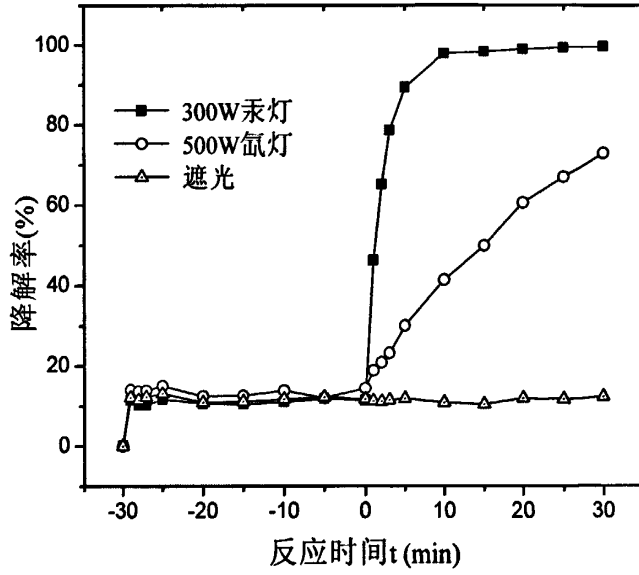


图 2.13 不同光源下 TiO₂ 对甲基紫的光催化降解
 Fig. 2.13 The degradation ratio of methyl violet by TiO₂

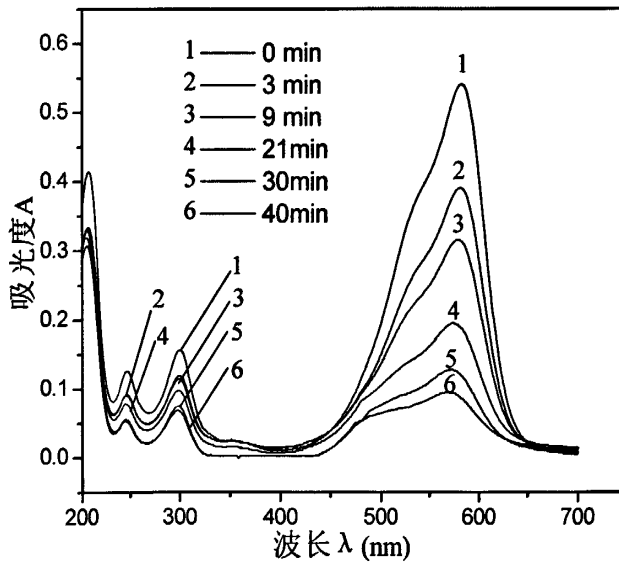


图 2.14 500W 氙灯照射下, TiO₂ 催化降解甲基紫的 UV-Vis 扫描图
 Fig. 2.14 The spectra of methyl violet during photocatalysis by TiO₂ under the Xe light irradiation

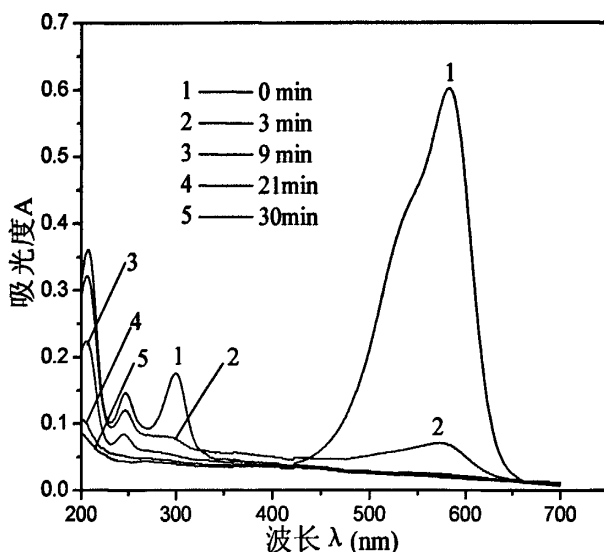


图 2.15 300W 汞灯照射下, TiO_2 催化降解甲基紫的 UV-Vis 扫描图
 Fig. 2.15 The spectra of methyl violet during photocatalysis by TiO_2 under the Hg light irradiation

图 2.13 表明, 以 TiO_2 为光催化剂降解甲基紫, 经 300W 汞灯照射反应较迅速, 而在 500W 氙灯照射下降解速率相对较慢; 图 2.14、图 2.15 表明, 在降解过程中并未有新的中间产物产生。

将实验 2.2.4.2 与实验 2.2.4.3 对比可知, 甲基紫在 500W 氙灯照射下反应 15min, 以 AgCl 作为光催化剂, 可基本完全降解, 而以 TiO_2 作为光催化剂则只能降解 49.9%; 在 300W 汞灯照射下反应 5min, 以 AgCl 作为光催化剂, 可基本完全降解, 而以 TiO_2 作为光催化剂仅能降解 89.5%。由此得出结论: 在相同的实验条件下, TiO_2 对甲基紫的光催化降解速率比 AgCl 要慢。

2.2.5 不同 pH 对 AgCl 降解甲基紫的影响

2.2.5.1 不同 pH 下甲基紫溶液紫外可见吸收光谱图

将浓度为 0.01mmol/L 的甲基紫溶液 pH 调至 2.09、3.89、6.02、7.88, 调节过程中发现从 pH=6.2 开始溶液开始变色, 到 pH 接近 2 时, 完全变为蓝色, 用紫外可见分光光度计测不同 pH 下甲基紫溶液的紫外可见吸收光谱扫描曲线, 结果如图 2.16 所示。

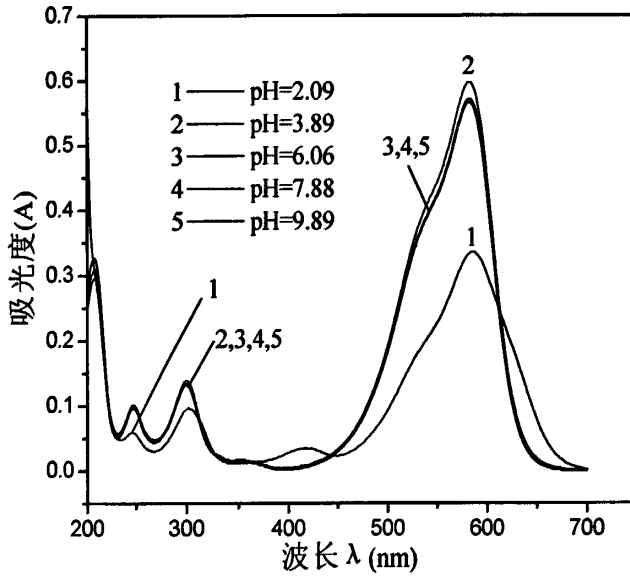


图 2.16 不同pH下甲基紫溶液的UV-Vis扫描图
 Fig. 2.16 The spectra of methyl violet under different pH

由图可见，pH 对甲基紫溶液的紫外可见光谱吸收影响不大，只有在 pH 值为 2 左右时，其光谱曲线发生变化：可见光区的吸收峰变宽，最大吸收波长处的吸光度变小。

2.2.5.2 不同pH对AgCl光催化降解甲基紫的影响

将浓度为 0.01mmol/L 的甲基紫溶液 pH 调至 2.09、4.05、6.04、7.91、10.02（用数显 pH 计测量），再各取 190mL 于玻璃套瓶中，加入 5mL0.03mol/L 的 NaCl 溶液及 5mL0.03mol/L 的 AgNO₃ 溶液，在 500 瓦氙灯照射下反应，降解结果列于表 2.8。

表 2.8 溶液 pH 不同时 AgCl 光催化降解甲基紫的数据

Time(min)	P(%)				
	pH=2.09	pH=4.05	pH=6.04	pH=7.91	pH=10.02
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
3	42.24	60.00	69.89	74.86	84.28
6	51.86	77.67	86.81	89.31	96.81
9	60.56	86.80	94.95	94.93	98.28
12	66.15	91.96	97.80	99.06	98.77
15	68.94	94.95	99.78	99.81	99.51
18	71.43	96.89	100.00	100.00	100.00
21	73.29	97.28	100.00	100.00	100.00
24	74.22	98.06	100.00	100.00	100.00
27	75.16	98.25	100.00	100.00	100.00
30	76.71	99.03	100.00	100.00	100.00

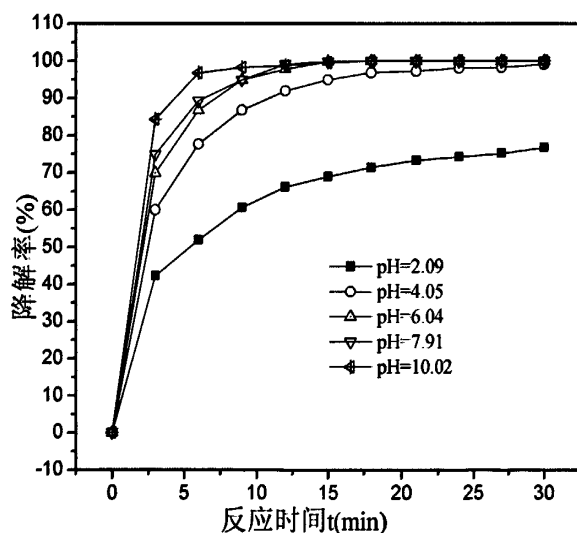


图 2.17 不同 pH 对 AgCl 降解甲基紫的影响

Fig. 2.17 Photocatalytic degradation of methyl violet by AgCl under different pHs

结果表明, ①在反应开始后的前 10min, 溶液 pH 越大, AgCl 光催化降解甲基紫的速率越大。②反应 10min 后, 当原溶液的 pH 为中性或碱性时, AgCl 对甲基紫的光催化剂降解效果没有大的差别, 反应 15min 后基本降解完全; 当 pH 为 4.00 左右时, 其光催化降解速率明显减小, 但 30min 后也能基本完全降解;

当 pH 值接近 2.0 时, 反应 30min 后仅降解 76%左右。这说明在非强酸性条件下, AgCl 对甲基紫的光催化降解效果受反应溶液 pH 值的影响较小, 是一种催化效果比较稳定的催化剂。

2.2.5.3 不同pH对TiO₂降解甲基紫的影响

实验考察了 pH 对 TiO₂ 降解甲基紫的影响。将 0.010mmol/L 甲基紫溶液的 pH 调至 3.02、7.51、10.02, 其它条件同实验 2.2.7.1, 在 500 瓦氙灯照射下反应, 结果见表 2.9。

表 2.9 溶液pH不同时TiO₂光催化降解甲基紫的数据
Table 2.9 Data of photocatalytic degradation of methyl violet by AgCl at different pHs

Time(min)	P(%)		
	pH=3.02	pH=7.51	pH=10.02
0	0.00	0.00	0.00
10	6.39	41.62	57.23
20	12.38	60.47	71.50
30	17.98	73.23	85.00
40	22.17	84.72	94.00
50	27.77	94.65	99.71
60	30.77	99.48	100.00

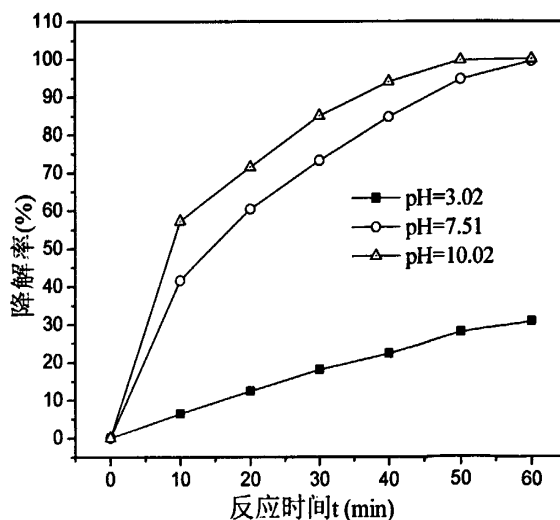


图 2.18 不同pH对TiO₂光催化降解甲基紫的影响

Fig. 2.18 Photocatalytic degradation of methyl violet by TiO₂ under different pHs

从上图我们可以发现, 溶液的 pH 对 TiO₂ 光催化降解甲基紫速率的影响较大,

pH=7.51 及 pH=10.02 时, 经 500W 氙灯照射 60min, 甲基紫能够完全降解, 而在 pH=3.02 的条件下, 1h 后, 仅能降解 30%左右。由此可见, 溶液的 pH 值越大, TiO₂ 对甲基紫的光催化降解率就越大, 碱性条件有利于光催化反应的发生。

由实验 2.2.5.2 与实验 2.2.5.3 可知, 甲基紫溶液的 pH 对 AgCl 的光催化活性几乎没有影响, 而对 TiO₂ 的光催化活性却有很大影响。

2.2.6 AgCl 用量对降解甲基紫的影响

取 190mL 0.010mmol/L 甲基紫溶液于玻璃套瓶中, 分别加入浓度为 0.02、0.03、0.05、0.1mol/L 的 NaCl 溶液及 AgNO₃ 溶液各 5mL, 即 AgCl 的用量分别为 0.5、0.75、1.0、1.25mmol/L 时, 在 500 瓦氙灯照射下反应, 其结果如表 2.10 所示。

表 2.10 不同用量的 AgCl 光催化降解甲基紫的数据

Table 2.10 Data of photocatalytic degradation of methyl violet by different dosage of AgCl

Time(min)	P(%)			
	AgCl 的用量(mmol/L)			
	0.5	0.75	1.0	1.25
0	0.00	0.00	0.00	0.00
3	51.89	74.86	90.78	97.06
6	71.37	89.31	99.22	100.00
9	84.89	94.93	100.00	100.00
12	92.84	99.06	100.00	100.00
15	97.81	99.81	100.00	100.00
18	99.80	100.00	100.00	100.00
21	100.00	100.00	100.00	100.00
24	100.00	100.00	100.00	100.00
27	100.00	100.00	100.00	100.00
30	100.00	100.00	100.00	100.00

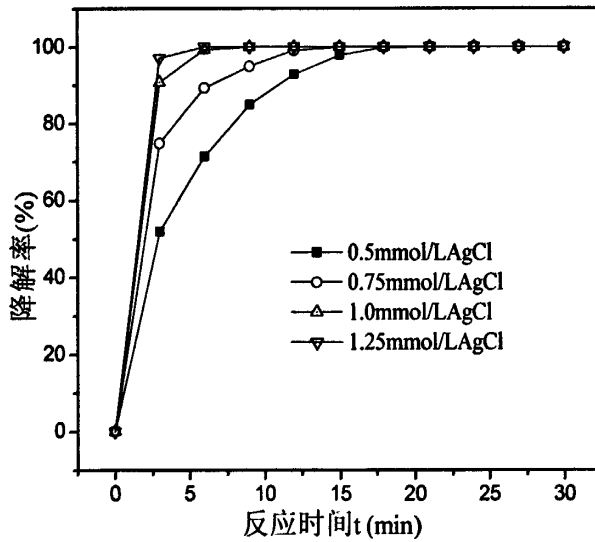


图 2.19 AgCl 用量对光催化降解甲基紫的影响

Fig. 2.19 Effects on photocatalytic degradation of methyl violet by different dosage of AgCl

结果表明，甲基紫浓度一定时，AgCl 光催化剂的用量越大对甲基紫的光催化降解越迅速，如：AgCl 催化剂的用量为 0.1mmol 时，降解率达到 100%需要 20 分钟左右，催化剂的用量为 0.2mmol 时，降解率达到 100%仅需 9 分钟。同时我们也从实验中发现，催化剂的用量并不能改变甲基紫的最终降解平衡，而只是影响了光催化降解过程中的降解速率。

2.2.7 甲基紫浓度对降解的影响

取浓度分别为 0.005、0.01、0.02、0.04mmol/L 的甲基紫溶液 190mL 于玻璃套瓶中，分别加入 5mL0.03mol/L 的 NaCl 溶液及 AgNO₃ 溶液，在 500 瓦氙灯照射下反应，降解结果如表 2.11 所示。

表 2.11 甲基紫浓度改变时的光催化降解数据
 Table 2.11 Data of photocatalytic degradation of differene concentration of methyl violet by AgCl

Time(min)	P(%)			
	甲基紫浓度(mmol/L)			
	0.005	0.01	0.02	0.04
-30	0.00	0.00	0.00	0.00
0	30.00	26.94	31.19	28.08
1	67.50	45.54	33.00	35.73
2	81.07	58.44	47.87	42.30
3	90.71	68.50	58.39	44.48
5	96.43	85.39	63.64	49.23
10	100.00	96.39	72.17	52.87
15	100.00	99.81	74.89	57.43
20	100.00	100.00	77.61	62.35
25	100.00	100.00	82.5	64.90
30	100.00	100.00	85.22	68.55
35	100.00	100.00	89.03	70.19
40	100.00	100.00	93.56	73.66
45	100.00	100.00	95.92	77.48

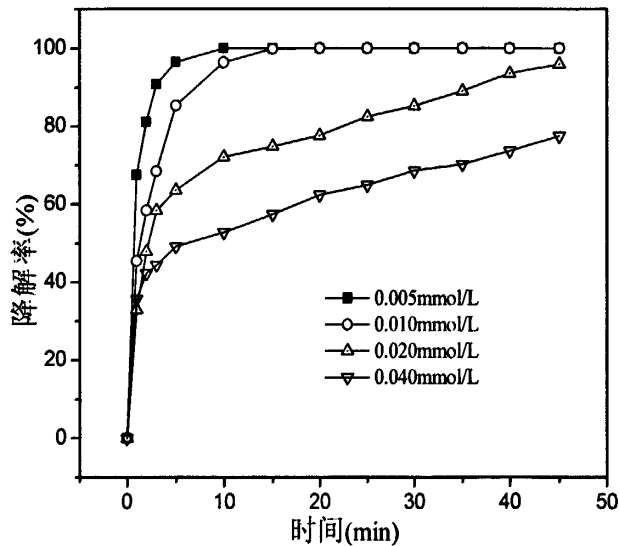


图 2.20 甲基紫浓度对降解效果的影响

Fig. 2.20 Effect of concentration on the degradation of methyl violet by AgCl

由图 2.20 可知,随着反应物浓度的增大,AgCl 对甲基紫的降解速率逐渐降低。因为甲基紫是一种比较容易脱色的物质,所以在降解过程中甲基紫浓度的变化对降解速率有一定程度的影响,但是在降解时间足够长的情况下,不同浓度的甲基紫溶液都能在 AgCl 的光催化作用下完全脱色。

2.2.8 催化剂的重复利用

为了研究 AgCl 光催化剂的稳定性,考察其光催化性能,我们对 AgCl 进行了重复利用实验。

首次利用:于 190mL0.010mmol/L 的甲基紫溶液分别加入 5ml0.03mol/L 的 NaCl 溶液及 5mL0.03mol/L 的 AgNO₃ 溶液,先遮光搅拌 30min,在 500 瓦氙灯照射下反应 15min 后,取样 4mL 离心测吸光度 A_{15min},反应溶液再继续 300W 汞灯下反应 15min,以使未降解的甲基紫能够完全降解。

二次利用:直接向反应后的溶液中加入 0.475mmol/L 的甲基紫溶液 4mL,使溶液中甲基紫的浓度再次与首次利用时一样。反应过程同首次利用。

第三、四、五、六次利用步骤同二次利用。

实验结果列于表 2.12。

表 2.12 催化剂重复利用时对甲基紫的降解数据
Table 2.12 Data of photocatalytic degradation of methyl violet by AgCl at different frequency of recycling

利用次数	A ₀	A _{15min}	降解率 P(%)
1	0.534	0.003	99.44
2	0.534	0.004	99.25
3	0.534	0.003	99.44
4	0.534	0.000	100.00
5	0.534	0.003	99.44
6	0.534	0.001	99.81

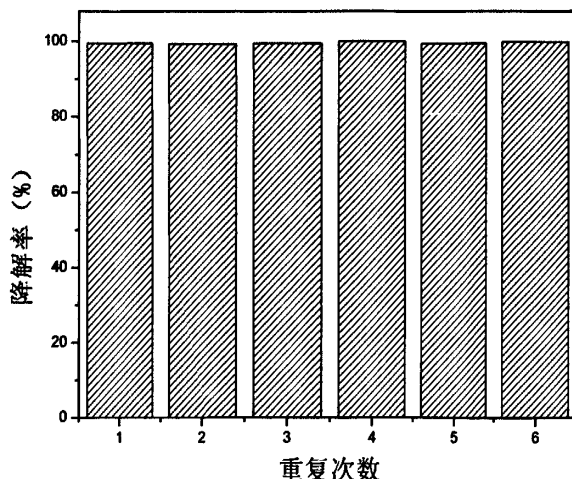


图 2.21 催化剂的重复利用

Fig. 2.21 The reuse of the catalyst

从图 2.21 图可以看出, 在 500W 氙灯照射下, AgCl 光催化剂在重复利用时, 反应 15min 后, 甲基紫降解率都在 99% 以上, 证明 AgCl 光催化剂的重复利用性能良好。

2.2.9 NO₃⁻对甲基紫溶液降解的影响

2.2.9.1 NO₃⁻在不同光源下对甲基紫溶液的降解作用

将 0.015mol/L NaNO₃ 溶液 10mL 加入到 190mL 0.010mmol/L 甲基紫溶液中, 分别在 500 瓦氙灯、300 瓦汞灯照射下反应。实验结果列于表 2.13。

表 2.13 甲基紫浓度改变时的光催化降解数据

Table 2.13 Effect of light source on photocatalytic degradation of methyl violet by NO₃⁻

Time(min)	P(%)	
	500 瓦氙灯	300 瓦汞灯
0	0.00	0.00
5	8.37	13.15
10	13.22	29.74
15	10.57	40.52
20	10.57	50.43
25	9.91	57.11
30	9.91	64.22

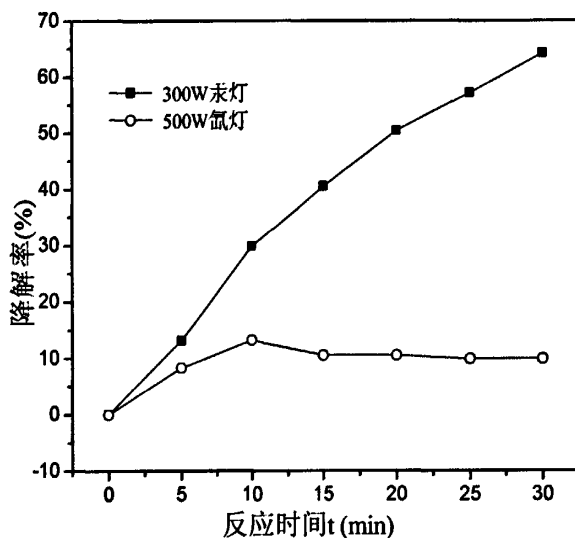


图 2.22 NO_3^- 在不同光源下对降解甲基紫溶液的影响

Fig. 2.22 Effect of light source on photocatalytic degradation of methyl violet by NO_3^-

结果表明，含有 NO_3^- 的甲基紫溶液，在 500W 汞灯照射下，几乎不发生降解反应；在 300W 汞灯照射下，30min 后，降解率达到 80% 以上。由此得出结论： NO_3^- 对溶液中甲基紫在可见光下的降解没有影响，但在紫外光下对甲基紫却有较强的催化效果，说明 NO_3^- 在可见光下对 AgCl 光催化降解甲基紫没有影响，在紫外光下能与 AgCl 的光催化降解起到协同作用。

2.2.9.2 单独 AgCl 对甲基紫的催化降解作用

为了去除 NO_3^- 对 AgCl 光催化效果的影响，本实验将先制备 AgCl 光催化剂然后加入到甲基紫溶液中进行试验。

取适量 0.03mol/L 的 AgNO_3 溶液倒入 100mL 的烧杯中，加入微过量 0.03mol/L 的 NaCl 溶液，反应生成白色絮状 AgCl 沉淀，遮光静置一段时间后倒去上层清液，以二次水洗涤三次后作为催化剂。

将制备好的 AgCl 光催化剂加入到 0.010mmol/L 的甲基紫溶液中，在 500W 汞灯照射下进行光催化降解，间隔一定时间取样离心，然后做紫外可见吸收光谱扫描，见图 2.23。

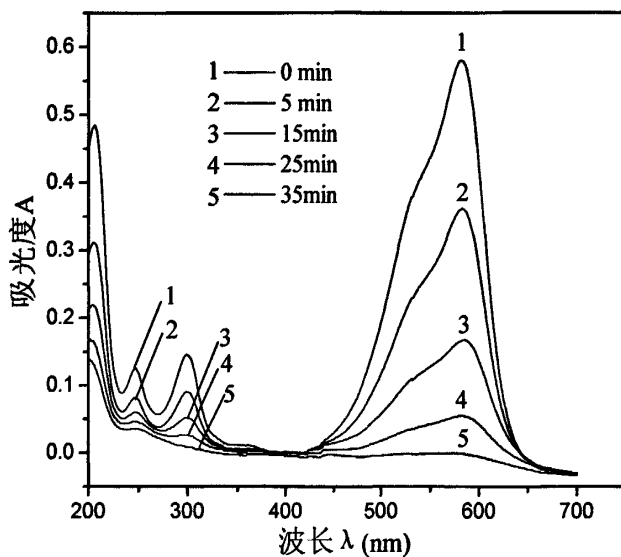


图 2.23 500 瓦氙灯下不含 NO_3^- 的 AgCl 光催化降解甲基紫的 UV-Vis 扫描图

Fig. 2.23 The spectra of methyl violet during photocatalysis by AgCl without NO_3^- as a catalyst under the Xe light irradiation

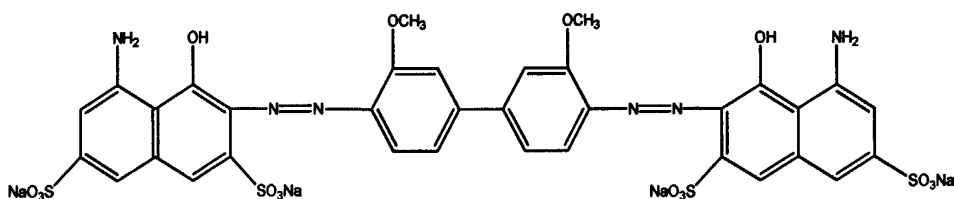
由图可见，在没有 NO_3^- 的情况下，AgCl 仍具有很好的光催化性，35min 后，甲基紫的降解率达到 100%，并且降解过程中也并无中间产物生成。由图中 205nm 处吸收峰的降解情况也可看出，图 2.10、图 2.11、图 2.13 中 205nm 处的强烈吸收是由 NO_3^- 引起的，并非降解产生了新的中间产物。

2.3 本章小结

本章合成了 AgCl 光催化剂, 并利用 SEM、XRD 和紫外可见漫反射光谱图进行了表征。研究了 AgCl 对甲基紫的吸附, 发现其吸附曲线属于典型的 IUPAC II 型等温线。以 AgCl 为光催化剂, 系统考察了有机染料甲基紫在不同条件下的降解情况, 结果表明, AgCl 在紫外和可见光照射下均具有很高的光催化活性, 在相同的实验条件下, AgCl 对甲基紫的光催化降解率远高于 TiO₂。实验还考察了操作条件对 AgCl 光催化降解甲基紫的影响, 结果表明甲基紫降解率随 AgCl 用量的增加而升高, 随甲基紫初始浓度的升高而降低, 但溶液 pH 对甲基紫降解率影响较小。

第三章 AgCl 光催化降解直接湖蓝 5B

直接湖蓝 5B 是印染工业中使用较为广泛的活性染料，主要用于印染棉、粘胶等纤维素纤维织物，上染率较好，而移染性与匀染性较差，应分批加盐控制上染速率。也可用于蚕丝、粘/棉混纺织物、纸浆、生物的染色以及电影胶片的着色，还可用来配制墨水。直接湖蓝 5B 用途广泛，在工业废水中残留量大，是急需处理的有机污染物之一。其结构式如下所示：



本章论文通过 AgCl 对直接湖蓝 5B 的光催化降解实验，研究了不同因素对 AgCl 光催化剂催化效果的影响，并与 TiO₂ 对其光催化效果做了比较。

同 AgCl 光催化降解甲基紫的实验一样，本实验中所用的 AgCl 光催化剂仍是由 NaCl 和 AgNO₃ 在染料溶液中直接反应生成，因此在反应溶液中仍是有 NO₃⁻ 存在。于是本实验也研究了 NO₃⁻ 对直接湖蓝 5B 降解的影响。

3.1 AgCl 对有机染料直接湖蓝 5B 的光催化降解

3.1.1 主要仪器、试剂及试剂的配制

3.1.1.1 仪器

BL-GHX-II 型综合光化学反应仪	上海比朗仪器有限公司
TG16-WS 高速离心机	长沙湘智离心机仪器有限公司
UV-3100 紫外可见分光光度计	日本岛津公司
数显 pH 计	上海雷磁仪器厂

3.1.1.2 试剂

直接湖蓝 5B	(工业纯)	上海染料有限公司染料化工八厂
氯化钠	(分析纯)	天津广成化学试剂有限公司
硝酸银	(分析纯)	国药集团化学试剂有限公司

二氧化钛	(分析纯)	北京益利精细化学品有限公司
硝酸钠	(分析纯)	国药集团化学试剂有限公司

3.1.1.3 试剂的配制

1)AgNO₃ 溶液:

分别准确称取 0.1699、0.3398、0.5097、0.8494g AgNO₃, 在 100mL 烧杯中用蒸馏水溶解, 然后定容于 100ml 的棕色容量瓶中, 配制成 0.01、0.02、0.03、0.05mol/L 的 AgNO₃ 溶液。

2)NaCl 溶液:

分别准确称取 0.0585、0.1170、0.1755、0.2925g NaCl, 在 100mL 烧杯中用蒸馏水溶解, 然后定容于 100ml 的容量瓶中, 配制成 0.01、0.02、0.03、0.05mol/L 的 NaCl 溶液。

3)NaNO₃ 溶液:

准确称取 0.0850g NaNO₃, 在 100mL 烧杯中用蒸馏水溶解, 然后定容于 100ml 的容量瓶中, 配制成 0.01mol/L 的 NaNO₃ 溶液。

4)直接湖蓝 5B 溶液

准确称取 0.0200g 直接湖蓝 5B, 在 250mL 烧杯中用蒸馏水溶解, 然后定容于 1000ml 的棕色容量瓶中, 配制成 20mg/L 的溶液。

3.1.2 实验方法

取 190mL 一定浓度的直接湖蓝 5B 溶液于光化学反应仪的玻璃夹套瓶中, 然后向该溶液中加入 5mL 一定浓度的 NaCl 溶液和 AgNO₃ 溶液。首先磁力搅拌器搅拌 30min, 再在不同条件下进行反应。每间隔一定时间取样 4mL, 以 10000r/min 的转速离心分离 5min, 然后取上清液用紫外分光光度计测吸光度, 并在不加催化剂的条件下进行空白实验加以对照, 进行三次实验取平均值。

3.2 结果与讨论

3.2.1 直接湖蓝 5B 的标准工作曲线

用紫外可见分光光度计扫描浓度为 20mg/L 的直接湖蓝 5B 溶液, 将扫描波长范围设为 200nm~700nm 之间, 其紫外可见光谱扫描图如图 3.1 所示, 由图可

见直接湖蓝 5B 的最大吸收波长为 605nm。

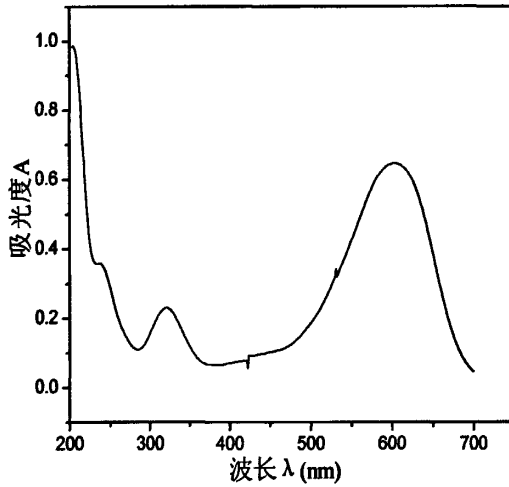


图 3.1 直接湖蓝 5B UV-Vis 扫描图

Fig. 3.1 The UV-Vis scanning of the direct sky blue 5B

配制浓度为 100mg/L 的直接湖蓝 5B 溶液，分别取 10mL、20mL、30mL、50mL 置于四只洁净的 100mL 的容量瓶中，用蒸馏水稀释至刻度，摇匀，然后在 605nm 波长下测其吸光度，重复三次取其平均值。

表 3.1 不同浓度直接湖蓝5B溶液的吸光度值

Table 3.1 Absorbance of the direct sky blue 5B at different concentrations

体积 V(mL)	0	10	20	30	50
浓度(mg/L)	0	10	20	30	50
吸光度 A	0	0.156	0.329	0.499	0.837

由以上数据作直接湖蓝 5B 溶液的标准曲线图如下：

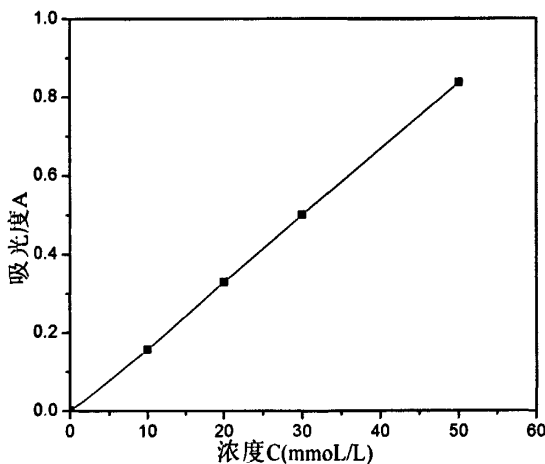


图 3.2 直接湖蓝 5B 溶液的标准曲线

Fig. 3.2 The standard curve of the direct sky blue 5B

由图 3.2 可得, 直接湖蓝 5B 溶液的吸光度 A 与浓度 C(mg/L)之间的函数关系如下:

$$A=0.0168C-0.0048 \quad R^2=0.9998 \quad R=0.9999$$

其相关系数为 0.9999, 这表明直接湖蓝 5B 的降解率 P 也可由下式计算得到:

$$P = \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) \times 100\% = \left(\frac{A_0 - A_t}{A_0} \right) \times 100\%$$

上式中各项 C_0 、 C_t 分别为反应前后直接湖蓝 5B 原始溶液的质量浓度; A_0 、 A_t 分别为反应前后直接湖蓝 5B 溶液的吸光度。

3.2.2 AgCl 对直接湖蓝 5B 的吸附作用

3.2.2.1 AgCl 对直接湖蓝 5B 的吸附曲线

取配制好的不同浓度的直接湖蓝 5B 溶液 190mL 于玻璃夹套瓶中, 取 5mL 0.02mol/L 的 NaCl 与 AgNO₃ 溶液反应作为催化剂 (即 AgCl 的质量为 1.43×10^{-2} g)。在遮光条件下进行磁力搅拌, 吸附 30min 后, 取 4mL 样离心分离 5min, 之后取上清液在 605nm 处用紫外分光光度计测其吸光度, 重复三次取平均值, 计算 AgCl 对直接湖蓝 5B 的吸附量, 结果列于表 3.2。

表 3.2 AgCl 对溶液中直接湖蓝 5B 的吸附数据

Table 3.2 Adsorption data of the the direct sky blue 5B on AgCl in aqueous solutions

直接湖蓝 5B 溶液的浓度(mg/L)	吸附率 P(%)	氯化银的质量 ($\times 10^{-2}$ g)	吸附量 (mg/gAgCl)
5	33.33	1.43	22.09
10	21.38	1.43	28.34
20	12.57	1.43	33.33
50	8.08	1.43	53.56
80	6.41	1.43	67.98
120	3.95	1.43	62.90
160	3.68	1.43	78.06
200	4.29	1.43	113.74

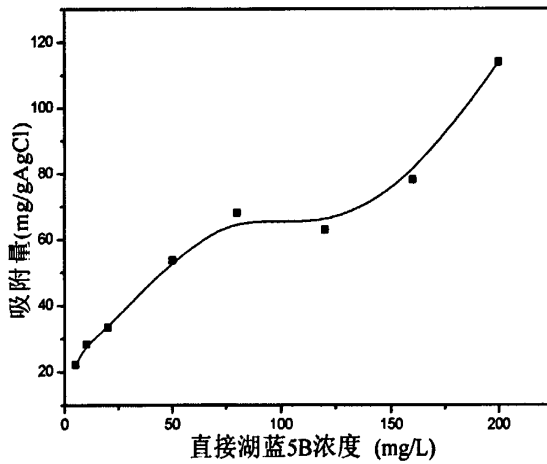


图 3.3 吸附试验中直接湖蓝 5B 浓度与吸附量的关系

Fig. 3.3 Relation between adsorptive capacity of AgCl and concentrations of the direct sky blue 5b

由图 3.3 可知，与 AgCl 对甲基紫的吸附情形类似，AgCl 对直接湖蓝 5B 的吸附曲线也复合典型的 IUPAC II 型等温线，得出的结论与第二章相同。

3.2.2.2 pH 对 AgCl 吸附直接湖蓝 5B 的影响

分别将 20mg/L 的直接湖蓝 5B 溶液的 pH 调至 2.22、4.05、7.55、10.00，实验方法与用量同实验 3.2.2.1，间隔一定时间取样离心测吸光度，计算 AgCl 对直接湖蓝 5B 的吸附量，结果列于表 3.3。

表 3.3 pH 对 AgCl 吸附直接湖蓝 5B 的影响数据

Table 3.3 Data of the effect of pH to the adsorption of the direct sky blue 5B on AgCl

Time(min)	pH=2.07		pH=4.05	
	吸附率 P(%)	吸附量 ($\times 10^{-2}$ mmol/gAgCl)	吸附率 P(%)	吸附量 ($\times 10^{-2}$ mmol/gAgCl)
0	0.00	0.00	0.00	0.00
1	21.40	56.74	12.28	32.56
2	21.75	57.67	11.58	30.70
3	22.81	60.48	12.28	32.56
5	20.00	53.03	12.28	32.56
10	19.65	52.10	11.58	30.70
15	19.30	51.18	11.93	31.63
20	18.25	48.39	11.23	29.77
25	17.19	45.58	11.23	29.77
30	18.95	50.24	12.28	32.56

表 3.3 (续) pH对AgCl吸附直接湖蓝5B的影响数据
 Table 3.3 Data of the effect of pH to the adsorption of the direct sky blue 5B on AgCl (continued)

Time(min)	pH=7.55		pH=10.00	
	吸附率 P(%)	吸附量 ($\times 10^{-2}$ mmol/gAgCl)	吸附率 P(%)	吸附量 ($\times 10^{-2}$ mmol/gAgCl)
0	0.00	0.00	0.00	0.00
1	13.13	34.81	15.22	40.35
2	13.69	36.30	14.88	39.45
3	13.97	37.04	16.61	44.04
5	11.73	31.10	12.80	33.94
10	12.01	31.84	13.15	34.87
15	12.01	31.84	12.80	33.94
20	11.73	31.10	12.46	33.04
25	12.57	33.33	12.11	32.11
30	12.01	31.84	12.11	32.11

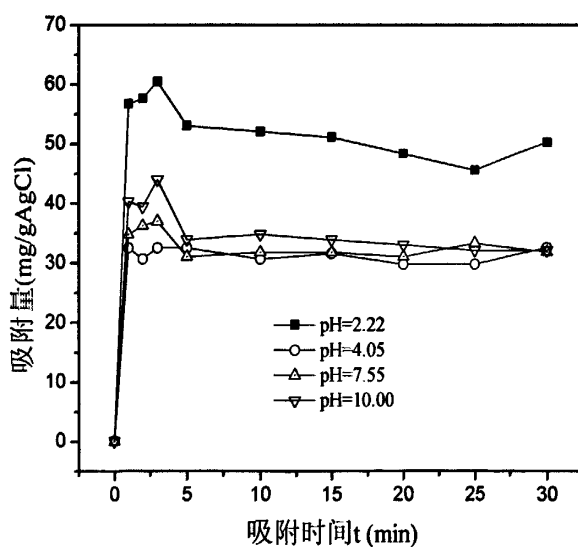


图 3.4 pH 对 AgCl 吸附直接湖蓝 5B 的影响曲线

Fig. 3.4 Curve of the effect of pH to adsorption of the direct sky blue 5B on AgCl

由图可见,当溶液为强酸性时,AgCl对直接湖蓝5B的吸附量比其它情况大;但当溶液的酸性不强或是处于中性及碱性状态时,pH对AgCl对直接湖蓝5B的吸附几乎没有影响。

3.2.3 光源对 AgCl 光催化降解直接湖蓝 5B 的影响

3.2.3.1 空白实验

取 20mg/L 的直接湖蓝 5B 溶液，不加任何催化剂，再分别在 500W 氙灯、300W 汞灯及遮光条件下进行空白实验，考察以上这几种情况下溶液中直接湖蓝 5B 的降解情况，实验结果列于表 3.4。

表 3.4 催化剂空白条件下溶液中直接湖蓝5B的降解数据

Table 3.4 Data of degradation of the direct sky blue 5B without photocatalyst in aqueous solutions

Time(min)	P(%)		
	500 瓦氙灯	300 瓦汞灯	遮光
-30	0.00	0.00	0.00
-29	1.05	0.26	0.26
-28	0.79	0.26	0.79
-27	0.52	0.79	0.26
-25	1.05	0.26	0.52
-20	0.26	0.26	0.79
-15	1.57	0.00	0.26
-10	0.52	0.52	0.26
-5	1.57	0.26	0.52
0	0.26	0.26	0.26
1	0.26	2.62	0.26
2	0.79	5.51	0.52
3	0.52	7.87	0.79
5	0.79	11.29	0.79
10	0.26	18.11	1.05
15	0.26	25.20	0.79
20	1.05	30.71	0.52
25	0.79	35.70	0.26
30	1.05	40.68	0.26

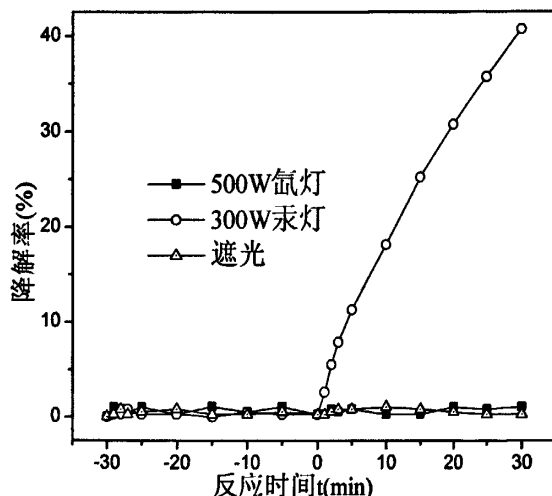


图 3.5 催化剂空白条件下直接湖蓝 5B 的降解曲线

Fig. 3.5 Curve of degradation of the direct sky blue 5B without photocatalyst

由实验结果可知，直接湖蓝 5B 溶液在无催化剂的情况下，反应 30min 后，在 500W 汞灯照射及遮光条件下均十分稳定并没有降解，只有少量直接湖蓝 5B 被器壁吸附；经 300W 汞灯照射 30min 后，其降解率达到 40% 以上。

3.2.3.2 不同光源下 AgCl 对直接湖蓝 5B 的光催化降解

取 20mg/L 的直接湖蓝 5B 溶液，加入 5mL0.02mol/L 的 NaCl 溶液和 5mL0.02mol/L 的 AgNO₃ 溶液，反应前先遮光搅拌 30min，再分别在 500W 汞灯、300W 汞灯及遮光条件下反应，将不同反应时间的溶液做紫外可见吸收光谱扫描，考察以上这几种情况下溶液中直接湖蓝 5B 的降解情况，实验结果列于表 3.5 及图 3.6，其不同反应时间的样品的紫外可见光谱扫描图分别见图 3.7、图 3.8 及图 3.9。

表 3.5 不同光源下AgCl光催化降解直接湖蓝5B的数据
 Table 3.5 Data of photocatalytic degradation of the direct sky blue 5B
 by AgCl at different light source

Time(min)	P(%)		
	500 瓦氙灯	300 瓦汞灯	遮光
-30	0.00	0.00	0.00
-29	12.98	13.41	13.13
-28	13.26	13.69	13.69
-27	14.09	14.25	13.97
-25	12.15	12.01	11.73
-20	12.15	12.29	12.01
-15	11.33	11.73	12.01
-10	10.77	11.45	11.73
-5	11.33	12.01	12.57
0	10.77	11.17	12.01
1	34.53	86.03	12.29
2	56.08	91.62	12.29
3	69.61	92.74	11.73
5	83.70	94.13	12.57
10	91.16	96.37	12.01
15	93.09	97.21	11.45
20	93.65	97.21	12.29
25	94.48	98.04	13.13
30	94.48	98.04	12.29

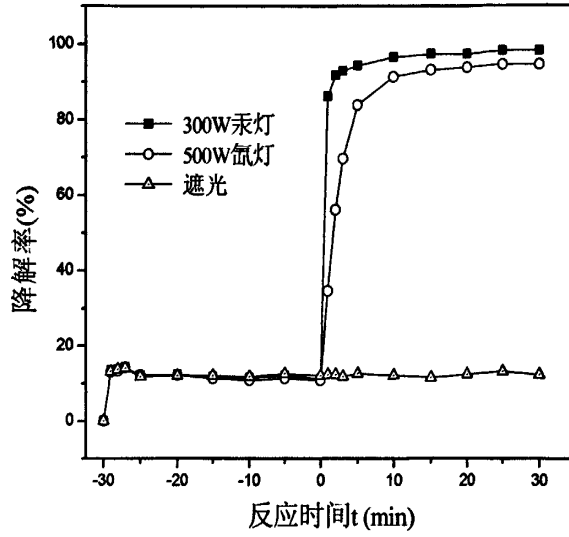


图 3.6 以 AgCl 为催化剂, 不同光源下直接湖蓝 5B 的降解情况

Fig. 3.6 photocatalytic degradation of the direct sky blue 5B by AgCl at different light source

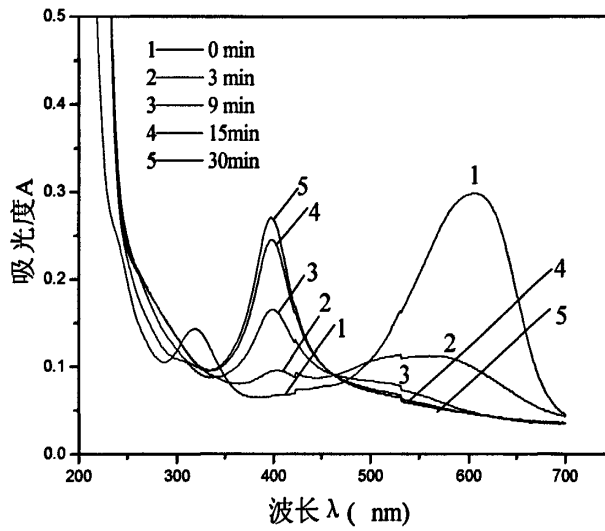


图 3.7 500 瓦氙灯下 AgCl 降解直接湖蓝 5B 的 UV-Vis 扫描图

Fig. 3.7 The spectra of the direct sky blue 5B during photocatalysis by AgCl under the Xe light irradiation

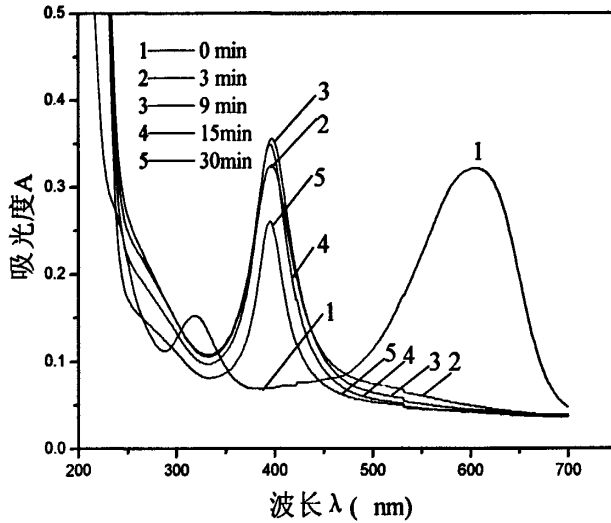


图 3.8 300 瓦汞灯下 AgCl 降解直接湖蓝 5B 的 UV-Vis 扫描图
 Fig. 3.8 The spectra of the direct sky blue 5B during photocatalysis by AgCl under the Hg light irradiation

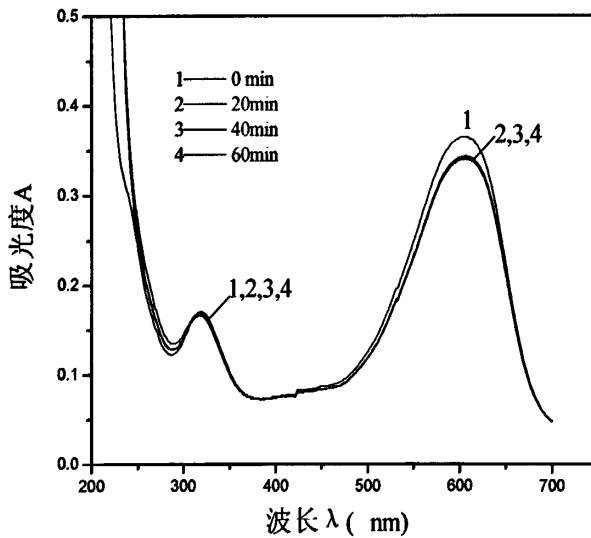


图 3.9 遮光条件下 AgCl 降解直接湖蓝 5B 的 UV-Vis 扫描图
 Fig. 3.9 The spectra of the direct sky blue 5B during photocatalysis by AgCl without light

可见，在 AgCl 存在条件下，遮光时，直接湖蓝 5B 仅被 AgCl 吸附而并未降解；在 500W 氙灯和 300W 汞灯照射下，分别经过 10min 和 1min，直接湖蓝 5B 就能降解 90% 以上。由图 3.7、3.8 可知，虽然直接湖蓝 5B 的降解速率在可见光及紫外光下都迅速脱色，即在可见光区域的吸光度迅速下降，但产生一种在 400nm 波长处有吸收峰的中间产物。

为了能更仔细观察直接湖蓝5B的降解情况，我们将溶液在500W氙灯和300W汞灯照射下的反应时间延长至120min，取样作紫外可见吸收光谱扫描，结果如下所示。

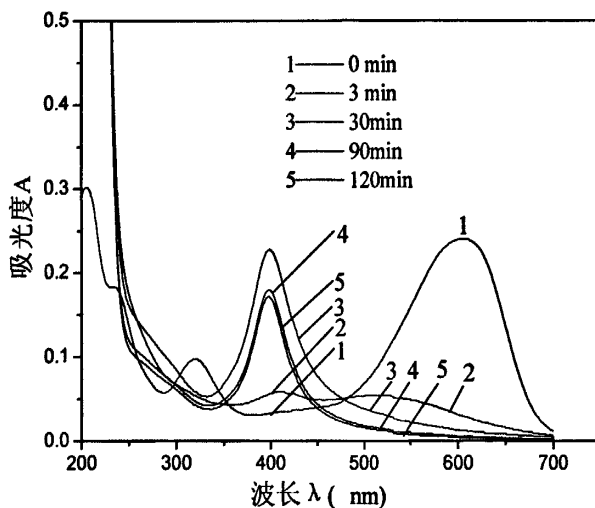


图 3.10 500 瓦氙灯下 AgCl 降解直接湖蓝 5B 的 UV-Vis 扫描图

Fig. 3.10 The spectra of the direct sky blue 5B during photocatalysis by AgCl under the Xe light irradiation

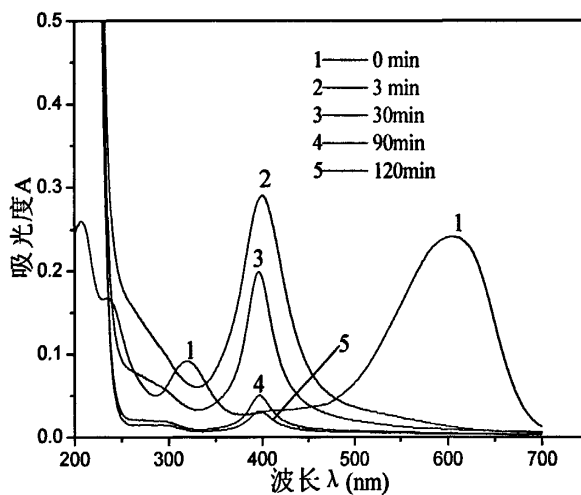


图 3.11 300 瓦汞灯下 AgCl 降解直接湖蓝 5B 的 UV-Vis 扫描图

Fig. 3.11 The spectra of the direct sky blue 5B during photocatalysis by AgCl under the Hg light irradiation

从图3.10和图3.11中可以看出，随照射时间的延长，无论是500W氙灯还是300W汞灯照射，在400nm波长处有吸收峰中间产物在溶液中的含量先增大后减小，经120min的反应，该中间产物仍不能完全降解。

3.2.3.3 不同光源下 TiO₂对直接湖蓝 5B 的光催化降解

取20mg/L的直接湖蓝5B溶液加入15mgTiO₂,为保持与以AgCl为光催化剂时的浓度一致,再向溶液中加入10mL蒸馏水,其它条件与实验3.2.5.1相同。降解结果如表3.6所示,并由此作降解时间与降解率的关系图,见图3.12。由表3.6及图3.12可知,以TiO₂为光催化剂降解直接湖蓝5B溶液,反应30min后,在500瓦氙灯照射条件下,约降解30%左右;在300瓦汞灯照射下,降解率能够达到100%;而在遮光条件下仅发生吸附,吸附率仅为6%。

表 3.6 光源对TiO₂光催化降解直接湖蓝5B的影响
Table 3.6 Effect of light source on photocatalytic degradation of the direct sky blue 5B by TiO₂

Time(min)	P(%)		
	500 瓦氙灯	300 瓦汞灯	遮光
-30	0.00	0.00	0.00
-29	4.97	3.32	4.30
-28	3.31	2.99	3.64
-27	5.30	4.98	4.97
-25	4.64	3.32	4.30
-20	5.30	4.32	5.30
-15	3.97	3.32	3.97
-10	5.30	4.65	5.30
-5	6.29	4.32	5.96
0	5.30	4.98	5.30
1	6.29	8.97	4.97
2	6.95	19.93	4.30
3	8.28	33.89	3.64
5	10.26	55.15	4.64
10	17.88	84.72	6.29
15	20.86	94.02	5.96
20	25.50	98.67	5.30
25	27.81	99.00	5.63
30	30.79	99.67	5.96

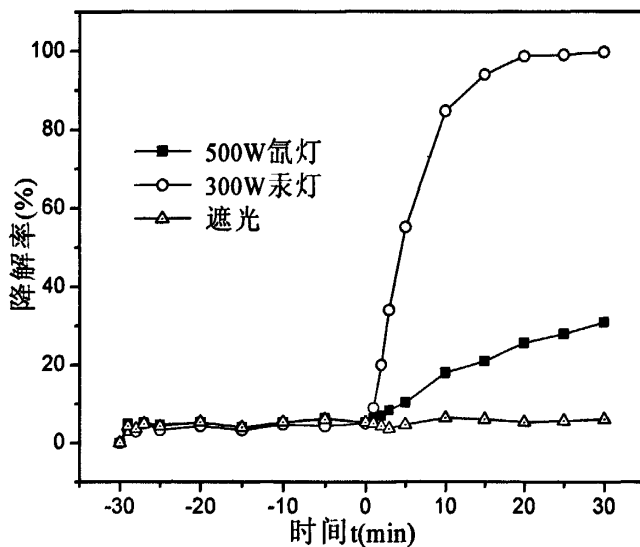


图 3.12 光源对 TiO₂ 光催化降解直接湖蓝 5B 的影响
 Fig. 3.12 The degradation ratio of the direct sky blue 5B by TiO₂

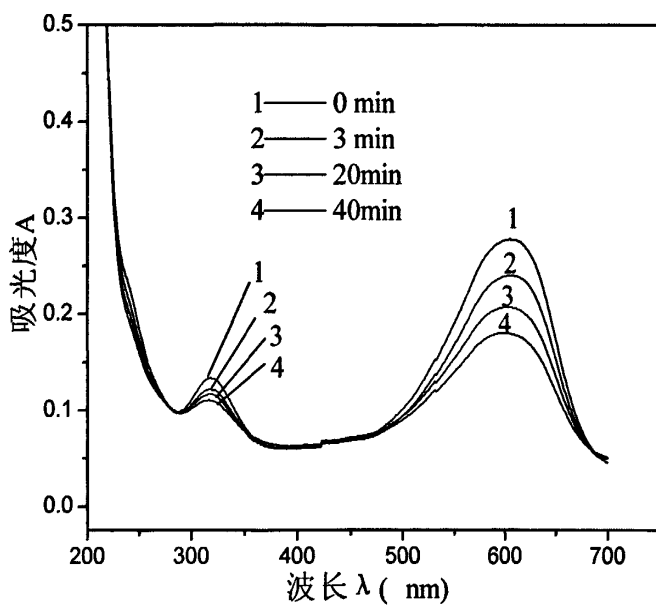


图 3.13 500W 氙灯照射下, TiO₂ 催化降解直接湖蓝 5B 的 UV-Vis 扫描图
 Fig. 3.13 The spectra of the direct sky blue 5B during photocatalysis by TiO₂ under the Xe light irradiation

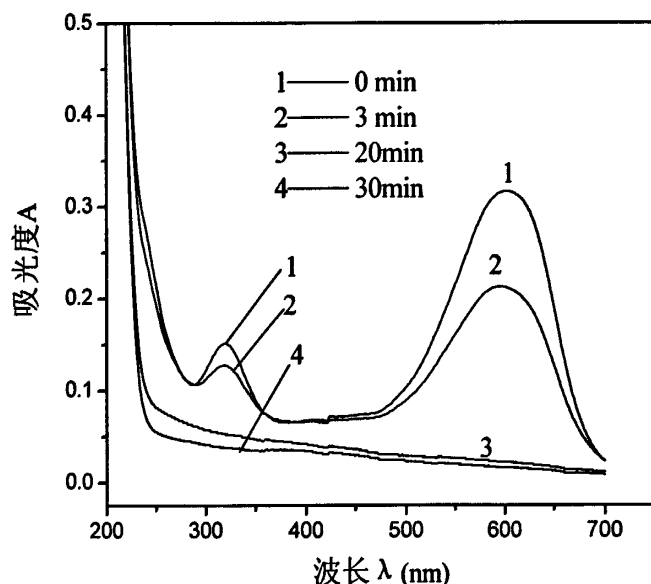


图 3.14 300W 汞灯照射下, TiO_2 催化降解直接湖蓝 5B 的 UV-Vis 扫描图
 Fig. 3.14 The spectra of the direct sky blue 5B during photocatalysis by TiO_2 under the Hg light irradiation

由以上UV-Vis扫描图可知, 以 TiO_2 为光催化剂降解溶液中的直接湖蓝5B, 降解过程中, 并未有在400nm波长处有吸收峰的中间产物产生。

由实验 3.2.3.2 与实验 3.2.3.3 对比可见, 以 AgCl 作为光催化剂降解直接湖蓝 5B, 无论是在紫外光下还是可见光下降解都十分迅速, 分别经 5min 和 10min 降解率达到 90%以上, 但是降解过程中会产生不易降解的中间产物; 而以 TiO_2 作为光催化剂, 在 500W 氙灯下降解缓慢, 在 300W 汞灯照射下虽然降解迅速但仍比以 AgCl 作为光催化剂时慢, 虽然以 TiO_2 为光催化剂时直接湖蓝 5B 降解较慢, 但是反应过程中并未产生在 400nm 波长处有吸收峰的中间产物。

3.2.4 pH 对 AgCl 降解直接湖蓝 5B 的影响

3.2.4.1 不同 pH 下直接湖蓝 5B 溶液紫外可见吸收光谱图

将浓度为 20mg/L 的直接湖蓝 5B 溶液 pH 分别调至 2.05、4.06、6.07、8.07、10.04, 用紫外可见分光光度计测测其紫外可见吸收光谱扫描曲线, 扫描波长范围设置为 200~700nm, 结果如图 3.15 所示。

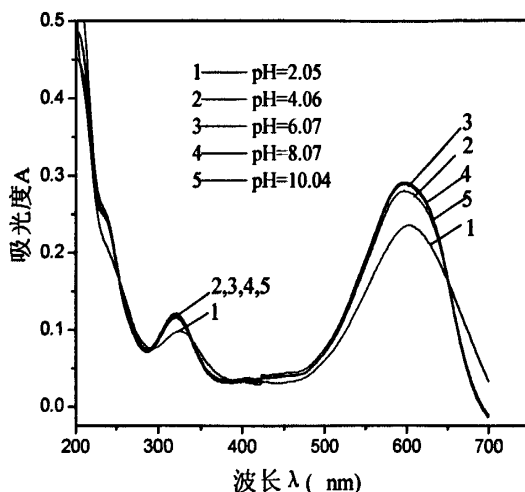


图 3.15 不同pH下直接湖蓝5B溶液的紫外可见吸收光谱图
Fig. 3.15 The spectra of the direct sky blue 5B under different pH

由图可见, pH 对直接湖蓝 5B 溶液的紫外可见光谱吸收影响不大, 只有在 pH 值为 2 左右, 即强酸性时, 其在可见光区域的吸收略有降低。

3.2.4.2 不同 pH 对 AgCl 光催化降解直接湖蓝 5B 的影响

将浓度为 20mg/L 的直接湖蓝 5B 溶液 pH 分别调至 2.07、4.10、6.08、7.99、10.02, 再按实验方法中所述, 加入 5mL0.02mol/L 的 NaCl 溶液及 5mL0.02mol/L 的 AgNO₃ 溶液, 在 500 瓦氙灯照射下反应, 降解结果列于表 3.7。

表 3.7 溶液pH不同时AgCl光催化降解直接湖蓝5B的数据
Table 3.7 Data of photocatalytic degradation of the direct sky blue 5B by AgCl at different pHs

Time(min)	P(%)				
	pH=2.07	pH=4.10	pH=6.08	pH=7.99	pH=10.02
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
3	69.04	91.87	92.25	90.61	92.31
6	87.90	95.40	96.13	94.58	96.34
9	89.61	96.82	95.07	97.11	97.80
12	91.10	96.11	96.13	97.11	97.44
15	92.53	97.17	97.54	97.11	97.07
18	93.59	97.17	96.83	97.83	97.44
21	94.31	97.17	97.54	97.47	97.07
30	95.02	98.23	98.24	98.19	97.80

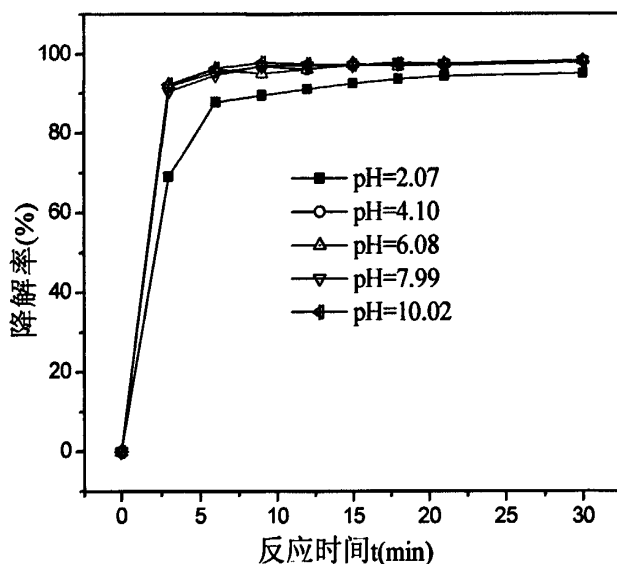


图 3.16 不同pH对AgCl降解直接湖蓝5B的影响

Fig. 3.16 Photocatalytic degradation of the direct sky blue 5B by AgCl under different pHs

由图可以看出，pH 大于 4 时，AgCl 对直接湖蓝 5B 的光催化降解效果是基本相同的；当 pH 接近 2.0 时，AgCl 对直接湖蓝 5B 的光催化降解速率略有降低，但反应 10min 后强酸性对 AgCl 光催化降解直接湖蓝 5B 的影响已很小。这说明 AgCl 对直接湖蓝 5B 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 AgCl 用量对降解直接湖蓝 5B 的影响

取190mL0.010g/L直接湖蓝5B溶液于玻璃套瓶中，分别加入浓度为0.01、0.02、0.03、0.05mol/L的NaCl溶液及AgNO₃溶液各5mL，即AgCl的用量分别为35.8、71.7、107.5、179.2mg/L时，在500瓦氙灯照射下反应，其结果列于表3.8。

表 3.8 不同用量的AgCl光催化降解直接湖蓝5B的数据
 Table 3.8 Data of photocatalytic degradation of the direct sky blue 5B
 by different dosage of AgCl

Time(min)	P(%)			
	AgCl 的用量/mg/L			
	35.8	71.7	107.5	179.2
0	0.00	0.00	0.00	0.00
3	60.60	75.33	82.33	91.33
6	75.17	88.33	91.67	93.33
9	80.79	91.00	94.67	95.33
12	84.11	91.67	93.67	95.33
15	85.43	92.33	94.33	95.67
18	87.42	92.67	94.33	95.67
21	88.41	92.67	94.67	95.67
24	88.74	93.67	94.67	96.33
27	89.07	94.33	95.33	96.33
30	89.40	94.33	96.00	96.67

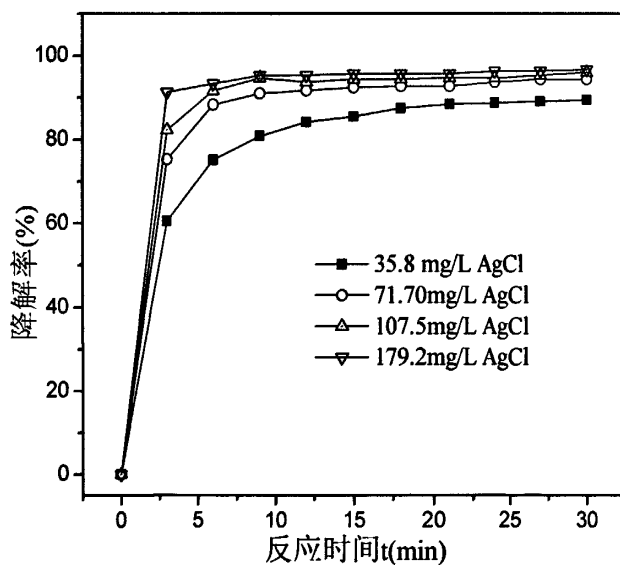


图 3.17 不同AgCl用量对光催化降解直接湖蓝5B的影响
 Fig. 3.17 Effects on photocatalytic degradation of the direct sky blue 5B
 by different dosage of AgCl

结果表明, AgCl 光催化剂的用量越大, 直接湖蓝 5B 的降解速率越大, 但是

催化剂的用量并未改变直接湖蓝 5B 的最终降解平衡，而只是影响了光催化降解速率。

3.2.6 直接湖蓝 5B 浓度对降解的影响

分别向浓度为 10、20、30、40mg/L 的直接湖蓝 5B 溶液中加入 5mL0.02mol/L 的 NaCl 溶液及 AgNO₃ 溶液，然后按实验方法中所述在 500 瓦氙灯照射下反应，降解结果列于表 3.9。

表 3.9 直接湖蓝5B浓度改变时的光催化降解数据
Table 3.9 Data of photocatalytic degradation of differene concentration of the direct sky blue 5B by AgCl

Time(min)	P(%)			
	直接湖蓝 5B 浓度(mg/L)			
	10	20	30	40
0	0.00	0.00	0.00	0.00
3	88.31	77.33	60.41	26.45
6	92.01	88.33	77.35	53.38
9	94.16	91.33	84.90	68.21
12	94.16	91.33	88.57	76.39
15	94.16	92.33	89.18	80.90
18	95.45	93.33	90.20	84.34
21	95.45	93.00	90.61	85.65
24	96.10	93.33	91.02	87.07
27	96.75	93.33	91.63	88.26
30	96.75	93.00	91.63	88.37

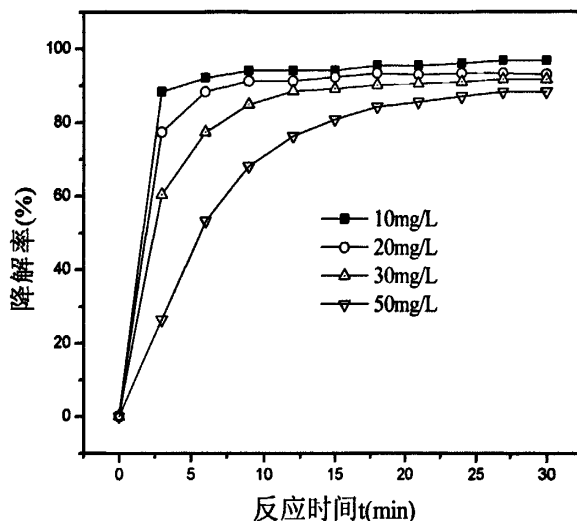


图 3.18 直接湖蓝 5B 浓度对降解效果的影响

Fig. 3.18 Effect of concentration on the degradation of the direct sky blue 5B

由图可知，以 AgCl 为光催化剂降解直接湖蓝 5B，AgCl 用量一定时，直接湖蓝 5B 浓度越大，降解越缓慢，所以浓度的变化对降解速率有一定程度的影响。由直接湖蓝 5B 的降解趋势可以看出，其浓度的增加并不能改变降解平衡。

3.2.7 催化剂的重复利用

首次利用：于 20mg/L 的直接湖蓝 5B 溶液中分别加入 5ml 0.02mol/L 的 NaCl 溶液及 AgNO₃ 溶液，遮光搅拌 30min 后，在 500 瓦氙灯照射下降解 30min 后，取样离心测吸光度 A_{30min}，反应溶液再继续 300W 汞灯下反应 30min，以使未降解的直接湖蓝 5B 能够完全降解。

二次利用：直接向反应后的溶液中加入 4mL 950mg/L 的直接湖蓝 5B 溶液，使溶液中直接湖蓝 5B 的浓度再次与首次利用时一样。反应过程同首次利用。

第三、四、五、六次利用步骤同二次利用。

实验结果列于表 3.10。

表 3.10 催化剂重复利用时对直接湖蓝5B的降解数据
 Table 3.10 Data of photocatalytic degradation of the direct sky blue 5B by AgCl at different frequency of recycling

利用次数	A_0	A_{15min}	降解率 P(%)
1	0.282	0.019	93.26
2	0.290	0.029	90.00
3	0.300	0.049	83.67
4	0.314	0.074	76.43
5	0.334	0.099	70.36
6	0.358	0.121	66.20

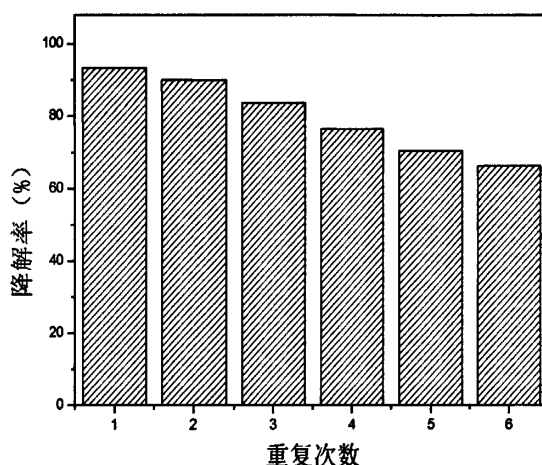


图 3.19 催化剂的重复利用

Fig. 3.19 The reuse of the catalyst

从上图可以看出，重复利用过程中，在500瓦灯照射反应30min后，每次重复利用的AgCl光催化剂都比前次利用对直接湖蓝5B的降解率低，这可能是因为直接湖蓝5B降解过程中有难降解的中间产物产生，这些中间产物吸附在AgCl光催化剂的表面影响了AgCl颗粒对直接湖蓝5B的吸附，致使反应减缓，并且由于该中间产物无法完全降解，每次重复利用都会使其在溶液中的浓度增加，而这些中间产物在605nm波长处的吸收对我们的测量有影响。

3.2.8 NO_3^- 对直接湖蓝 5B 降解的影响

3.2.8.1 NO_3^- 在不同光源下对直接湖蓝 5B 溶液的降解作用

准确量取10mL0.01mol/L的 NaNO_3 溶液加入到190mL20mg/L的直接湖蓝5B

溶液中,分别在500瓦氙灯、300瓦汞灯照射下反应。实验结果如表3.11所示,300瓦汞灯下 NO_3^- 降解直接湖蓝5B溶液的UV-Vis扫描图见图3.21。

表 3.11 不同光源下 NO_3^- 对直接湖蓝5B降解的影响
Table 3.11 Effect of light source on photocatalytic degradation of the direct sky blue 5B by NO_3^-

Time(min)	P(%)	
	500 瓦氙灯	300 瓦汞灯
0	0.00	0.00
5	1.23	27.57
10	0.82	46.50
15	1.23	59.67
20	2.06	70.37
25	2.47	78.19
30	2.47	81.48

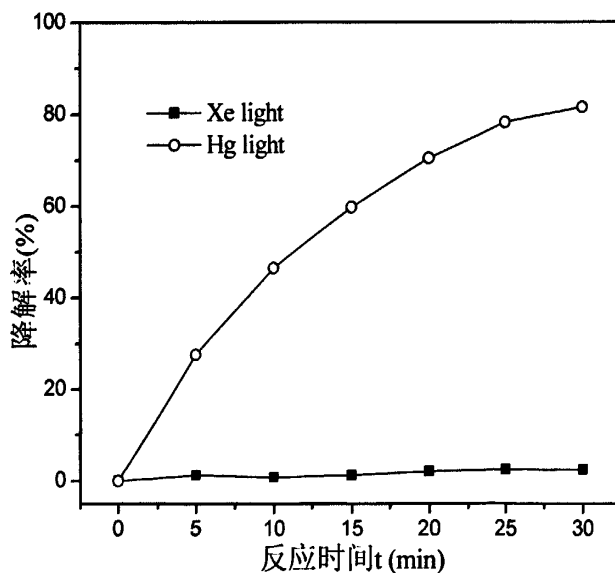


图 3.20 NO_3^- 在不同光源下对降解直接湖蓝 5B 溶液的影响
Fig. 3.20 Effect of light source on photocatalytic degradation of the direct sky blue 5B by NO_3^-

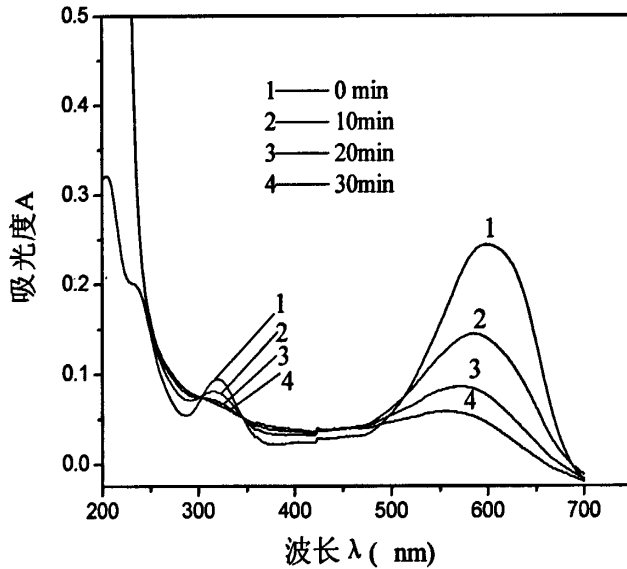


图 3.21 300 瓦汞灯下 NO_3^- 降解直接湖蓝 5B 溶液的 UV-Vis 扫描图
 Fig. 3.21 The spectra of photocatalytic degradation of the direct sky blue 5B by NO_3^- under the Hg light irradiation

结果表明，含有 NO_3^- 的直接湖蓝 5B 溶液，经 500W 汞灯照射 30min 并不降解；经 300W 汞灯照射 30min 后，降解率达到 80% 以上。由此得出结论：在可见光下， NO_3^- 对溶液中直接湖蓝 5B 的降解没有影响，但在紫外光下却有较强的催化效果，说明 NO_3^- 在可见光下对 AgCl 光催化降解直接湖蓝 5B 没有影响，在紫外光下能与 AgCl 的光催化降解起到协同作用。由图 3.22 看出， NO_3^- 催化降解直接湖蓝 5B 的过程中没有产生在 400nm 波长处有吸收峰的中间产物。

3.2.8.2 单独 AgCl 对直接湖蓝 5B 的催化降解作用

AgCl 光催化剂的制备方法同实验 2.2.9.2。

将 AgCl 光催化剂加入到 20mg/L 的直接湖蓝 5B 溶液中，在 500W 汞灯照射下反应后做紫外可见吸收光谱扫描，见图 3.22。

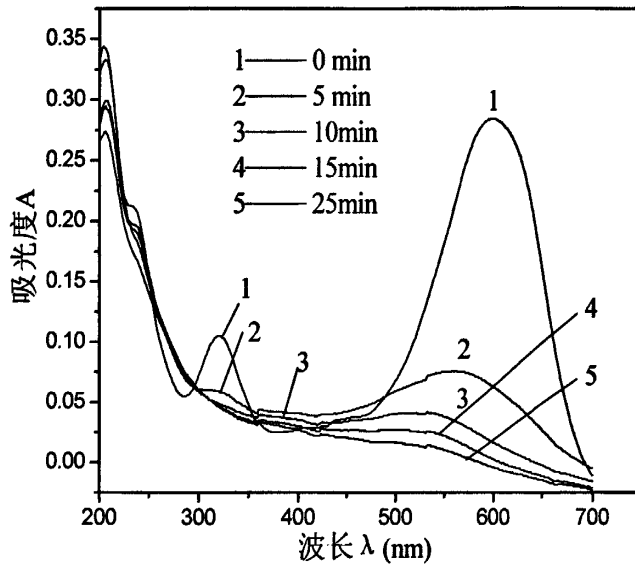


图 3.22 500 瓦氙灯下不含 NO_3^- 的 AgCl 光催化降解直接湖蓝 5B 的 UV-Vis 扫描图
Fig. 3.22 The spectra of photocatalytic degradation of the direct sky blue 5B by AgCl without NO_3^- under the Xe light irradiation

由图可见，洗去 NO_3^- 的 AgCl 仍具有很好的光催化性，25min 后，直接湖蓝 5B 的降解率达到了 100%，降解过程中也并无在 400nm 波长处有吸收峰的中间产物生成。

3.3 本章小结

本章研究了 AgCl 对直接湖蓝 5B 的吸附,发现其吸附曲线属于典型的 IUPAC II 型等温线。以 AgCl 为光催化剂,系统考察了不同因素对 AgCl 光催化降解直接湖蓝 5B 的影响。结果表明,在紫外及可见光照射下,AgCl 均具有很高的光催化活性,在相同的实验条件下,AgCl 对直接湖蓝 5B 的光催化降解率远高于 TiO₂,但反应过程中有不易降解的中间产物生成; AgCl 的用量越大光催化降解直接湖蓝 5B 的速率就越大;直接湖蓝 5B 浓度越大降解速率越小;但是 pH 对 AgCl 光催化降解直接湖蓝 5B 几乎没有影响。在紫外光照射下,光催化降解实验中,AgCl 与 NO₃⁻有协同作用。

第四章 机理研究

半导体光催化剂的光催化机理,是由于半导体吸收足够能量的光子,其电子从价带跃迁到导带从而光生电子(e^-)和空穴(h^+),此二者分别为良好的还原剂和氧化剂,能够引起表面催化反应^[12-14]。反应过程中光生电子和空穴可导致生成羟基自由基,羟基自由基具有非常强的氧化性,可以把难降解的有机物氧化为 CO_2 和 H_2O ^[83]。

在紫外光及可见光下 $AgCl$ 都具有良好的光催化性能,是一种新型的光利用率很高的光催化剂,但其具体光催化机理目前尚不清楚。我们研究了羟基自由基捕获剂乙醇对 $AgCl$ 光催化降解甲基紫与直接湖蓝 5B 的影响,并利用对苯二甲酸羟基自由基探针考察了 $AgCl$ 光催化反应中的羟基自由基生成情况,探讨了 $AgCl$ 的光催化机理。

4.1 主要仪器、试剂及试剂的配制

4.1.1 仪器

BL-GHX-II 型综合光化学反应仪	上海比朗仪器有限公司
TG16-WS 高速离心机	长沙湘智离心机仪器有限公司
LC-10AT 型高效液相色谱仪	日本岛津公司
荧光分光光度 F-4500	日本日立

4.1.2 试剂

对苯二甲酸	(分析纯)	上海博耀生物科技有限公司
苯酚	(分析纯)	天津市广成化学试剂有限公司
乙醇	(分析纯)	天津市富宇精细化工有限公司
氯化钠	(分析纯)	天津广成化学试剂有限公司
硝酸银	(分析纯)	国药集团化学试剂有限公司
二氧化钛	(分析纯)	北京益利精细化学品有限公司

4.1.3 试剂的配制

1) AgNO₃ 溶液:

分别准确称取 0.5097g、5.0970g AgNO₃, 在 100mL 烧杯中用蒸馏水溶解, 然后定容于 100ml 的棕色容量瓶中, 配制成 0.03mol/L、0.3mol/L 的 AgNO₃ 溶液。

2) NaCl 溶液:

分别准确称取 0.1755g、1.7550g NaCl, 在 100mL 烧杯中用蒸馏水溶解, 然后定容于 100ml 的容量瓶中, 配制成 0.03mol/L、0.3mol/L 的 NaCl 溶液。

3) 对苯二甲酸饱和溶液:

取适量对苯二甲酸, 在 1000mL 的烧杯中用蒸馏水搅拌溶解, 然后静置 2h, 使溶液达到饱和, 取上层清液倒入 500ml 的容量瓶中备用。

4.2 实验方法

4.2.1 羟基自由基测定

取对苯二甲酸饱和溶液 190mL 加入 5mL 0.03mmol/L 的 NaCl 及 AgNO₃ 溶液分别在 500W 氙灯及 300W 汞灯照射 30min 后, 取样离心, 对离心后的样品的性质进行了荧光测试。另以 TiO₂ 为催化剂, 其他条件不变, 进行荧光测试。

4.2.2 无水乙醇对 AgCl 光催化效果的影响

向 0.010mmol/L 的甲基紫溶液或 20mg/L 的直接湖蓝 5B 溶液中加入 5mL 0.03mol/L 的 NaCl 溶液及 5mL 0.03mol/L 的 AgNO₃ 溶液, 再分别加入不同体积的无水乙醇, 遮光搅拌 30min 后, 在 500 瓦氙灯照射下反应, 考察乙醇对 AgCl 光催化降解有机染料的影响。

4.3 结果与讨论

4.3.1 羟基自由基测定

对苯二甲酸是良好的羟基自由基捕获剂, 被用于反应过程中羟基自由基测定探针。AgCl 和 TiO₂ 光催化反应中的羟基自由基生成情况如图 4.1。

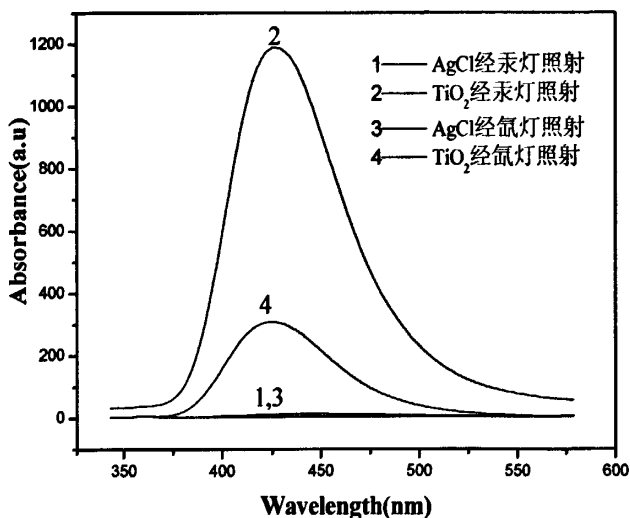


图 4.1 AgCl 及 TiO₂ 光照后溶液的荧光光谱图

Fig. 4.1 Fluorescence spectra of solutions with AgCl and TiO₂ after being shined

由图可见，经紫外光及可见光照射，加入 TiO₂ 进行光催化的对苯二甲酸溶液在 426nm 处都有强烈的荧光吸收，这是由于 TiO₂ 光催化过程中产生了大量 •OH，•OH 进而与对苯二甲酸生成了羟基对苯二甲酸所致。但是在相同的反应条件下，无论是经紫外光还是可见光照射的 AgCl 光催化都未有荧光光谱产生。由此可见，AgCl 光催化过程中没有产生 •OH，即 •OH 并非 AgCl 具有光催化活性的重要原因。

4.3.2 无水乙醇对 AgCl 光催化效果的影响

无水乙醇存在条件下 AgCl 光催化降解甲基紫的实验结果见表 4.1 和图 4.2。

表 4.1 无水乙醇存在条件下AgCl光催化降解甲基紫的数据
 Table 4.1 Data of photocatalytic degradation of methyl violet by AgCl
 in the presence of absolute ethyl alcohol

Time(min)	P(%)		
	无水乙醇用量(mL)		
	0	5	10
0	0.00	0.00	0.00
1	45.54	44.30	43.49
2	58.44	58.09	53.90
3	68.50	67.65	61.71
5	85.39	76.84	73.79
10	96.39	90.63	87.92
15	99.81	98.16	93.31
20	100.00	99.26	98.14
25	100.00	99.63	99.07
30	100.00	100.00	99.44

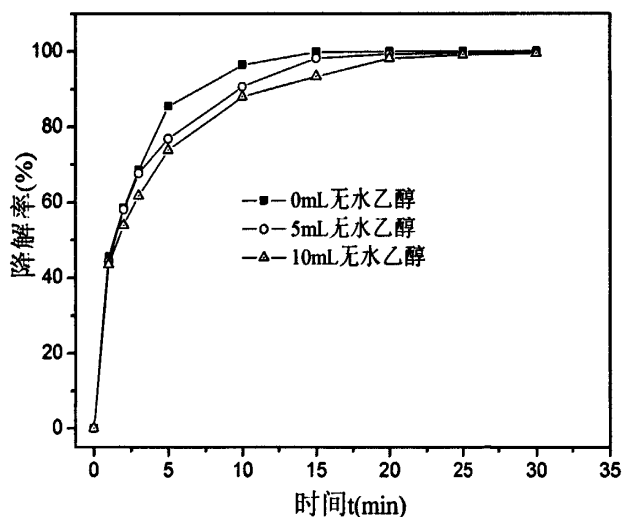


图 4.2 无水乙醇对 AgCl 光催化降解甲基紫的影响
 Fig. 4.2 Effect of absolute ethyl alcohol on photocatalytic degradation
 of methyl violet by AgCl

乙醇能够与溶液中羟基自由基反应,从而影响了通过羟基自由基中间体进行的降解反应。由表 4.1 及图 4.2 可知,无水乙醇对 AgCl 光催化降解甲基紫的影响甚小,如反应 15min 后,溶液中不存在无水乙醇时,甲基紫的降解率达到 99.81%;

加 5mL 无水乙醇的溶液中甲基紫降解率为 98.16%；而加 10mL 无水乙醇，降解率为 93.31%；在反应 30min 后，甲基紫基本上都完全降解。无水乙醇对 AgCl 光催化降解直接湖蓝 5B 的影响与甲基紫降解结果十分类似（表 4.2、图 4.3）。这也同样说明 AgCl 光催化反应不是通过羟基自由基中间体进行的。

表 4.2 无水乙醇存在条件下 AgCl 光催化降解甲基紫的数据
Table 4.2 Data of photocatalytic degradation of methyl violet by AgCl in the presence of absolute ethyl alcohol

Time(min)	P(%)		
	无水乙醇用量(mL)		
	0	5	10
0	0.00	0.00	0.00
1	34.53	43.31	41.52
2	56.08	69.37	66.06
3	69.61	80.28	76.90
5	83.70	88.03	88.09
10	91.16	90.49	92.78
15	93.09	93.31	94.58
20	93.65	93.66	94.95
25	94.48	94.01	94.95
30	94.48	94.01	94.95

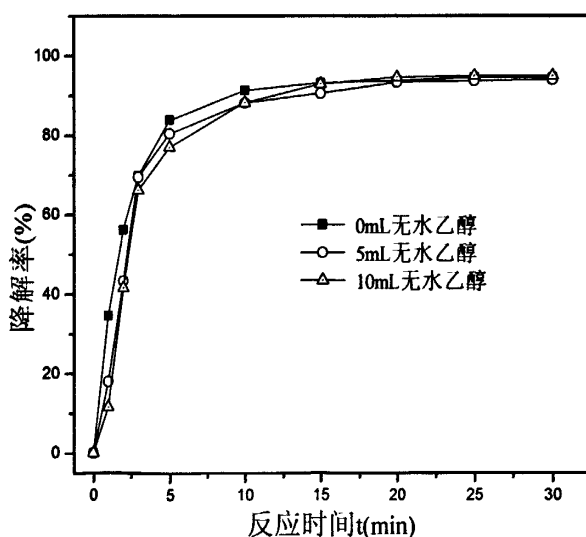


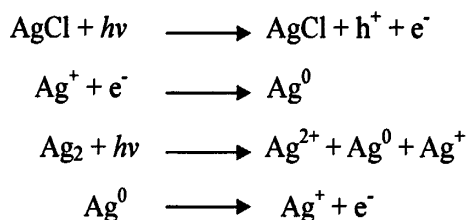
图 4.3 乙醇对 AgCl 光催化降解直接湖蓝 5B 的影响
Fig. 4.3 Effect of absolute ethyl alcohol on photocatalytic degradation of the direct sky blue 5B by AgCl

由表 4.2 及图 4.3 可知,无水乙醇对 AgCl 光催化降解直接湖蓝 5B 的速率影响不大,反应 10min 后降解都能达到 90%以上,也不影响最终降解平衡,因此无水乙醇对 AgCl 光催化降解直接湖蓝 5B 的效果几乎没有影响。

无水乙醇能够捕获 $\cdot\text{OH}$,而它对降解几乎没有影响说明光催化不是因为过程中产生 $\cdot\text{OH}$ 而发生的。

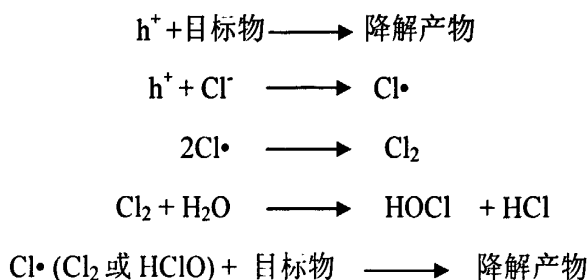
4.3.3 机理讨论

实验 4.2.1 与 4.2.2 证明 AgCl 光催化过程中没有 $\cdot\text{OH}$ 产生,结合照射前后 AgCl 及 TiO_2 纳米颗粒的紫外可见漫反射光谱图(图 2.3)可知,新制备的 AgCl 与 TiO_2 一样,在可见光区没有吸收,AgCl 的禁带宽度在 3.3eV 左右,波长大于 380nm 的光子不能引发使其产生光电子和空穴。AgCl 在可见光下也具有光催化性是由于经光照后在 AgCl 微粒表面产生了纳米 Ag 团簇,这些 Ag 团簇的量子化学计算表明,其导带能级低于 AgCl 的空导带,电子便可从 AgCl 的价带跃迁到 Ag 的空导带上,这降低了 AgCl 对光子能量的要求,使其吸收扩展到了可见光区,于是 AgCl 便能更有效地利用阳光。 Ag^0 的形成是 AgCl 光催化过程中的关键阶段,AgCl 吸收光子后产生电子和空穴对,这些电子随后与银离子结合形成银原子,反应式如下:



原子数大于 3 的 Ag 团簇十分稳定,可作为等离子体作用于有机物的降解。

光生空穴可直接氧化有机物,并能与 Cl^- 发生反应,生成 $\text{Cl}\cdot$,然后再与 Cl_2 及 H_2O 反应生成 HOCl ,而 $\text{Cl}\cdot$ 、 Cl_2 和 HClO 攻击目标物质引起光催化降解。反应过程如下:



4.4 本章小结

本章探讨了 AgCl 的光催化机理,与 TiO₂ 光催化过程中产生了大量的·OH 不同,AgCl 的光催化过程中没有产生·OH,说明 AgCl 的光催化并非是由于过程中产生·OH 而引起的。而是产成了 Ag⁰、光致空穴,进而形成 Cl·、Cl₂ 和 HClO 等氧化性中间体,从而引发有机物的光催化降解。

第五章 结论

本文分别用 D/MAX- γ A 转靶式 X-射线衍射仪、Quanta 200 型扫描电镜、UV-3100 紫外可见分光光度计对 AgCl 进行了表征。以碱性染料甲基紫和偶氮染料直接湖蓝 5B 为目标有机污染物，以溶液中直接反应产生的 AgCl 为光催化剂，通过研究不同光源、溶液初始 pH 值、AgCl 的用量及染料浓度等因素对其光催化效果的影响，考察了 AgCl 的光催化性能。并通过羟基自由基检测及无水乙醇对光催化反应的影响研究了 AgCl 的光催化机理。实验结论如下：

通过表征发现，AgCl 是一种十分稳定的光催化剂；AgCl 对甲基紫与直接湖蓝 5B 的吸附等温线都属于典型的 IUPAC II 型等温线；AgCl 在紫外光及可见光下都具有非常好的光催化活性；pH 对 AgCl 光催化效果影响很小；增大 AgCl 的用量有利于增大降解速率；有机物浓度越大降解速率越小。总体看来，AgCl 光催化活性优于 TiO₂。

在光催化机理方面，AgCl 的光催化过程虽然也产生光生电子和空穴，但并非产生具有强氧化性的 $\cdot\text{OH}$ ，而是光生电子生成稳定的 Ag 团簇，Ag 团簇作为等离子体作用于有机物的降解。光致空穴则直接参与有机物降解，或是导致产生 Cl \cdot ，进而生成 Cl₂ 和 HClO 等氧化性中间体，从而引发有机物的光催化降解。

参考文献

- [1].杨其嘉. 太阳能利用硕果累累[J]. 科学之友, 1994, 10(3): 6-7.
- [2].陈旭, 王绪绪. 光催化技术[J]. 福建环境, 2003, 20(1): 60-61.
- [3].Linsebigler A L, Lu G Q, Yates Jr J T. Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results[J]. Chem. Rev, 1995, 95: 735.
- [4].Mills A, Hunte S L, An overview of semiconductor photocatalysis[J]. J. Photochem. Photobiol. A. Chem, 1997, 108: 1-35.
- [5].Noorjahan M, Durga Kumari V, Subrahmanyam M, et al. Anovel and efficient photocatalyst: TiO₂-HZSM-5 combinate thin film[J]. Appl. Catal., B: Env, 2004, 47 : 209-213.
- [6].Carey J H, Lawrence J, Tosine H M. Photodechlorination of PCB' s in the presence of titanium dioxide in aqueous suspensions[J]. Bull Environ Contam To xicol, 1976, 16(6): 697-701.
- [7].Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. Nature, 1972, 238 (5358): 37-38.
- [8].李晓平, 徐宝琨, 刘国范等. 纳米TiO₂光催化降解水中有机污染物的研究与发展[J]. 功能材料, 1999, 30(3): 242-246.
- [9].Wu R, Chena C,Chen M, et al. Titanium dioxide-mediated heterogeneous photocatalytic degradation of terbufos: parameter study and reaction pathways[J]. J. Hazard. Mater., 2009, 162: 945-953.
- [10].Harada K, Hisanaga T, Tanaka K. Photocatalytic degradation of organophosphorus insecticides in aqueous semiconductor suspensions[J]. Water Research (Oxford), 1990, 24(11): 1415-1417.
- [11].韩金霞, 崔玉民. 无机光催化技术研究进展[J]. 化学试剂, 2004, 26(2): 76-80.
- [12].张彭义, 余刚, 蒋展鹏. 半导体光催化剂及其改性技术进展[J]. 环境科学进展, 1997, 5(3): 1-10.
- [13].Yang X, Cao C, Hohn K, Erickson L. Highly visible-light active C- and V-doped TiO₂ for degradation of acetaldehyde[J]. J. Catal., 2007, 252: 296-302.
- [14]. Liu S, Chen X. A visible light response TiO₂ photocatalyst realized by cationic S-doping and its application for phenol degradation[J]. J. Hazard. Mater., 2008, 152: 48-55.
- [15].党娟华. 二氧化钛光催化氧化研究进展[J]. 油气田环境保护, 2006, 16(1): 41-43.
- [16].马春蕾. 二氧化钛光催化氧化技术的研究进展[J]. 辽宁化工, 2010, 39(9): 968-971.
- [17].于向阳, 程继健, 杜永娟. 二氧化钛光催化材料[J]. 化学世界, 2002, 11: 567-570.
- [18].Mattews R W. Photo-Oxidation of Organic Material in Aqueous Suspension of Titanium Dioxide[J]. Water Res., 1986, 20(5): 569-578.

- [19]. Martin T., Hartmut Herrmann, Wonyong Choi, et al. Time-resolved microwave conductivity (TRMC) 1-TiO₂ photoactivity and size quantization[J]. J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1994, 90: 3315-3322.
- [20]. 马荣骏. TiO₂的光催化作用及其研究进展(I) [J]. 稀有金属与硬质合金, 2006, 34(2): 40-43.
- [21]. 尹晓敏, 程永清. 纳米二氧化钛光催化剂在废水处理中的应用研究[J]. 纳米材料与应用, 2005, 2(3): 10-14.
- [22]. 唐阳清, 周馨我. 纳米TiO₂的制备方法[J]. 材料导报, 1995, 9(3): 20-25.
- [23]. 张梅, 杨绪杰, 陆路德等. 纳米TiO₂—一种性能优良的光催化剂[J]. 化工新型材料, 2000, 28(4): 11-13.
- [24]. 姚超, 朱毅青. 纳米级二氧化钛粉体的制备方法和发展趋势[J]. 现代化工, 2000, 20(7): 20-24.
- [25]. 李敏贤, 申利春. 纳米TiO₂光催化剂的制备与应用研究进展[J]. 化工中间体, 2007, (9): 28-32.
- [26]. 李金田, 耿世彬. 纳米二氧化钛光催化机理及应用分析[J]. 洁净与空调技术, 2006, 31(1): 23-25.
- [27]. Zhu J, Deng Z G, Cheng F, et al. Hydrothermal doping method for preparation of Cr³⁺ - TiO₂ photocatalysts with concentration gradient distribution of Cr³⁺ [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2006, 62 (3 /4): 329-335.
- [28]. Zhu J f, Chen F, Zhang J L, et al. Fe³⁺ - TiO₂ photocatalysts prepared by combining sol - gel method with hydrothermal treatment and their characterization[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2006, (180): 196-204.
- [29]. Li F B, Li X Z, Hou M F. Photocatalytic degradation of 2-mercaptoben zothiazole in aqueous La³⁺ - TiO₂ suspension for odor control[J]. J Available Catalysis B: Environmental, 2004, (48): 185-194.
- [30]. 杨莉, 姚秉华, 吴少林. 金属离子掺杂与贵金属沉积对TiO₂光催化性能的影响[J]. 南昌航空工业学院学报(自然科学版), 2004, 18(1): 74-78.
- [31]. Yang P, Lu C, Hua N P, et al. Titanium dioxide nanoparticles codoped with Fe³⁺ and Eu³⁺ ions for photocatalysis[J]. Materials Letters, 2002, (57): 794-801.
- [32]. Peng S Q, Li Y X, Jiang F Y, et al. Effect of Be²⁺ doping TiO₂ on its photocatalytic activity[J]. Chemical Physics Letters, 2004, (398): 235-239.
- [33]. Yuan J, Chen M X, Shi J W, et al. Preparations and photocatalytic hydrogen evolution of N-doped TiO₂ from urea and titanium tetrachloride[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2006, (31): 1326-1331.

- [34].Janus M, Inagaki M, Tryba B, et al. Carbon - modified TiO₂ photocatalyst by ethanol carbonization[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2006, (63): 272-276.
- [35].Madhusudan R K, Baruwati B, Jayalkshmi M, et al. S - , N - and C - doped titanium dioxide nanoparticles: synthesis, characterization and redox charge transfer study[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2005 (178): 3352-3358.
- [36].鞠剑峰, 李澄俊, 徐铭. 纳米TiO₂复合材料的研究进展[J]. 功能材料, 2005, 5(36): 648-651.
- [37].Cheng P, Zheng M P, Jin Y P, et al. Preparation and characterization of silica-doped titania photocatalyst through sol-gel method[J]. Mater Letters, 2003, (57): 2989-2994.
- [38].Okada M, Yamada Y, Jin P, et al. Fabrication of multifunctional coating which combines low-e property and visible-light-responsive photocatalytic activity[J]. Thin Solid Films, 2003, 442: 217-221.
- [39].蔡邦宏, 邓兴毅, 高滋. 负离子掺杂改性纳米TiO₂的光催化性能[J]. 广州化学, 2003, 28(4): 12-15.
- [40].于向阳, 梁文, 程继健. 提高光催化性能的途径[J]. 硅酸盐通报, 2000, (1): 53-57.
- [41].杨华明, 史蓉蓉, 张科等. 纳米二氧化钛光催化剂改性研究进展[J]. 化工新型材料, 2005, 6(33): 57-59.
- [42].Fabbri D, Prevot A B, Pramauro E, et al. Effect of surfactant microstructures on photocatalytic degradation of phenol and chlorophenols[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2006 (62): 21-27.
- [43].Hiromasa N, Nobuaki T, Toru K T, et al. Photocurrent observed in dye - doped titania gel[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2006, (179): 125-129.
- [44].刘献杰, 闫军, 杜仕国等. 纳米TiO₂抗菌涂料研究进展[J]. 河北化工, 2005, (6): 20-22.
- [45].尹晓敏, 程永清. 纳米二氧化钛光催化剂在废水处理中的应用研究[J]. 纳米材料与应用, 2005, 2 (3) : 10-14.
- [46].胡立良. 卤化银感光理论研究的新进展[J]. 影像技术, 2001, 2: 5-5, 9.
- [47].傅广生, 杨少鹏, 李晓苇等. 卤化银感光材料光作用动力学研究进展[J]. 感光科学与光化学, 2002, 20(1): 60-68.
- [48].Müssig T h. Principles of microwave adsorption technique applied to AgX microcrystals[J]. J. Imaging. Sci. Tech., 1997, 41(2): 118-127.
- [49].Kellogg L M. Measurements of photoelectron lifetimes in silver halide microcrystals using microwave techniques[J]. J. Photogr. Sci. Eng., 1974, 18 (4): 378-382.
- [50].傅圣利, 岳军. AgBr/I 纳米粒子乳剂的制备及性能研究[J]. 感光材料, 1997, 3: 14-20.
- [51].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. Tech*, 1989, 33 (4): 115-118.
- [52].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.
- [53].Hailstone R K. Computer simulation studies of silver cluster formation on AgBr microcrystal[J]. *J. Phys. Chem.*, 1995, 99(13): 4414-4428.
- [54].耿爱丛, 韩理, 傅广生. 电子陷阱对卤化银微晶感光过程的影响[J]. *河北大学学报(自然科学版)*, 2002, 22(4): 396-399.
- [55].刘春艳, 陈习意, 王宇杰. 氯化银水溶液的性质及介质影响[J]. *化学物理学报*, 1997, 10(1): 43-48.
- [56].崔玉亭, 董红, 孟瑾. 卤化银晶体能带结构的研究[J]. *河南科学*, 1999, 17(2): 139-142.
- [57].Mantana M, Pramoch R, Sumaeth C, et al. Effects of Pt and Ag on the Degradation of 4-Chlorophenol and Its By-products[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2004, 97: 241-248.
- [58].任新民. 卤化银成像体系中的纳米化学[J]. *化学进展*, 1995, 7(1): 1-9.
- [59].彭必先, 熊良文. 卤化银-明胶全息的研究进展[J]. *中国科学院研究生院学报*, 1998, 15(2): 140-156.
- [60].刘霁, 周涛, 岳军. 卤化银微晶体的光电子行为[J]. *感光科学与光化学*, 23(3): 218-231.
- [61].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.
- [62].国红, 夏培杰. 卤化银颗粒潜影形成过程中的空穴转换和利用[J]. *感光科学与光化学*, 2003, 21(5): 398.
- [63].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[J]. *材料与冶金学报*, 2003, 2(1): 16-20.
- [64].李晓菁, 胡小永, 傅广生等. 电子陷阱对光电子的影响[J]. *信息记录材料*, 2000, 2(2): 35-38.
- [65].刘春艳. 卤化银成像与非均相光催化[J]. *感光科学与光化学*, 1996, 14(4): 365-373.
- [66].Yohichi Ya , Naoko Aoyama, Nobustsune T, et al. Photocatalytic conversion of NO_x on AgCl/Al₂O₃ catalyst[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 1999, 150: 233-239.
- [67].David S, Antonio C, Shaibal S, et al. The Silver Chloride Photoanode in Photoelectrochemical Water Splitting[J]. *J. Phys. Chem. B*, 2002, 106: 12764-12775.
- [68].Martin L, Gion C. Photocatalytic oxidation of water to O₂ on AgCl-coated electrodes[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: chemistry*, 1997, 109: 87-89.
- [69].Martin L, David S, Gion C. Photocatalytic oxidation of water to O₂ on AgCl-coated electrodes[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 1999, 120: 105-107.
- [70].Glaus S, Calzaferri G. Silver Chloride Clusters and Surface States[J]. *J. Phys. Chem. B*, 1999,

- 103: 5622-5630.
- [71].Calzaferri G, Dominik B, Stephan G, et al. Quantum-Sized Silver, Silver Chloride and Silver Sulfide Clusters[J]. 2000 Intern. Symp. on Silver Halide Technology, Sept. 11-14, 2000, Hotel Mont Gabriel, Quebec: 59-62.
- [72].Ashokkumar M, Marignier J L. Hydrogen and oxygen evolution from water using Ag and AgCl colloids[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 1999, 24: 17-20.
- [73].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, 2002, 32(6): 743-747.
- [74].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, 2003, 18(1): 23-25.
- [75].张庆庆, 汤斌. 胶体氯化银抗菌膜的制备及其光催化抗菌特性[J]. 南京理工大学学报(自然科学版), 2004, 28(5): 547-551.
- [76].张燕, 谭亚东, 孔茜. AgCl光催化降解活性艳红K-2BP染料的研究[J]. 当代化工, 2005, 34(3): 180-182.
- [77].Wang P, Huang B B, Qin X Y, et al. Ag/AgCl: A Highly Efficient and Stable Photocatalyst Active under Visible Light[J]. Angew Chem, 2008, (47): 1-4.
- [78].蔡可宁, 李占强. 纳米氯化银胶体的光催化降解性能研究[J]. 城市道桥与防洪, 2009, 10: 122-123.
- [79].Pelegrin P, Peralta P Z, Adalgisa R, et al. Electrochemically assisted photocatalytic degradation of reactive[J]. Appl. Catal., B: Environmental, 1999, 22: 83-90.
- [80].刘亚纳, 严建华, 李晓等. 气液两相滑动弧等离子体处理甲基紫[J]. 中国环境科学, 2007, 27(6): 786~791.
- [81].国伟林, 高丽, 姬广磊等. 甲基紫染料废水的微波诱导催化降解[J]. 济南大学学报(自然科学版), 2006, 20(3): 213-215.
- [82].李红, 胥学鹏, 王英臣. 二氧化钛纳米微粒的制备及对染料甲基紫的降解[J]. 环境保护科学, 2008, 34(4): 28-30.
- [83].梅燕, 谈廷凤. 纳米TiO₂光催化活性及其应用[J]. 河北师范大学学报(自然科学版), 2002, 26(3): 286-288.

致 谢

本论文是在王西奎教授的悉心指导下完成的，在此，衷心地感谢我的导师王西奎教授在我三年的研究生生活中给予的指导和教诲。本论文的完成包含了王老师的热情鼓励和艰辛劳动，从论文选题、方案设计、实验结果的分析 and 处理，王老师都做了精心的指点。王老师品格高尚，待人和蔼，关心学生，受到广大师生的尊敬；王老师学识渊博，治学严谨，使我在学习过程中受益匪浅；王老师对工作严谨细致，一丝不苟，是我工作学习的榜样。

国伟林老师、王金刚老师在论文完成过程中给予了热情指导和帮助，他们提出的建设性的意见对我的实验思路起到了启迪作用，在此深表感谢！

感谢山东轻工业学院的蒋文强、王晨、李书平等几位老师在实验中给予的关心和帮助，及为我提供的良好的实验条件。

感谢丁世玲、易春良、苏胜男、张丽娜、张银新、刘慧、陈凡立等师弟师妹给予的支持和帮助。

我的亲人和朋友们在我读研期间在精神上和生活中给予了我无限关心、鼓励和帮助，在此我衷心表示感谢！

2011年4月

附 录

在校期间发表的学术论文

- [1]. Yan Liu, Xikui Wang, Weilin Guo, Jingang Wang, et al. Photocatalytic degradation of direct sky blue 5B using AgCl as a photocatalyst in an aqueous[J]. Environmental Pollution and Public Health (EPPH2011) (Accepted)
- [2]. 刘艳, 王西奎, 国伟林, 王金刚等. AgCl 光催化降解直接湖蓝 5B[J]. 山东轻工业学院学报, 2011, 25 (1) : 31-34

