

高效 Ag@ AgBr 等离子体光催化剂的制备及可见光活性研究

胡金山¹, 王 欢¹, 刘 利¹, 崔文权^{1,2}, 梁英华^{1*}

(1. 河北联合大学 化学工程学院, 河北 唐山 063009;

2. 河北省无机非金属材料重点实验室, 河北 唐山 063009)

摘要: 采用水热法和光致还原法制备了具有等离子体共振效应的 Ag@ AgBr 可见光催化剂, 利用 XRD, SEM, EDX, DRS 和 XPS 等手段对产物的结构和性能进行表征, 并研究了催化剂在可见光下对罗丹明 B (RhB) 的光催化降解性能, 考察了催化剂的循环使用及捕获剂对 Ag@ AgBr 光催化性能的影响. 结果表明: 贵金属 Ag 纳米粒子的表面等离子体共振效应可显著增强 Ag@ AgBr 对可见光的吸收; 催化剂对罗丹明 B 具有较高的可见光降解活性和稳定性, 在可见光下照射 90 min, 对罗丹明 B 的降解率达 95% 以上, 光催化剂循环使用 5 次仍具有良好的光催化降解活性; 淬灭实验表明在 Ag@ AgBr 降解罗丹明 B 过程中, 吸附在催化剂表面的 h^+ 、 $\cdot OH$ 、 $O_2 \cdot^-$ 是主要的活性物种.

关键词: Ag@ AgBr; 等离子体共振; 可见光; 光催化; 罗丹明 B

中图分类号: O643

文献标志码: A

近年来, 光催化技术在环境污染物降解、杀菌消毒和自清洁等领域的研究和应用受到了广泛关注. TiO_2 具有催化活性高、稳定性好、无毒且廉价易得等优点, 是一种常用的光催化剂^[1]. 但是传统的 TiO_2 光催化剂量子产率低, 对可见光的响应小, 仅能够被占太阳光中约 5% 的紫外光所激发^[2]. 为解决这些问题, 人们通过半导体复合、离子掺杂、贵金属沉积和表面光敏化等手段对 TiO_2 进行了改性研究. 但经过改性后的 TiO_2 对可见光的响应仍然不高^[2]. 因此, 开发新型高效的可见光催化剂已成为光催化领域的研究热点.

近些年研究表明, 具有贵金属等离子体共振效应的光催化剂在可见光区表现出明显的特征吸收^[3-4], 引起了研究者的极大关注. 通过控制贵金属纳米粒子的形貌、尺寸等, 可拓宽光催化剂对可见光的吸收, 提高光催化活性^[5-6]. Ag@ AgX ($X=Cl, Br$) 作为一类新型的等离子体共振光催化剂^[7]而备受关注, 由于贵金属 Ag 纳米粒子的表面等离子体共振效应, 在可见光区域有大量的光谱吸收^[8], 能有效解决传统光催化剂太阳能利用率低

的问题. 黄柏标课题组^[9-10]采用离子交换法和光致还原法, 以 $AgMoO_4$ 和 HCl 或 HBr 为原料, 制备了具有等离子体共振效应的 Ag@ AgX ($X=Cl, Br$) 光催化剂, 并首次证实了该催化剂具有很高的可见光活性和稳定性, 且研究表明, Ag@ AgBr 等离子体共振光催化剂的可见光催化效率较 Ag@ AgCl 体系有较大提高. 其原因主要有两点^[10]: (一) AgBr 禁带宽度小于 AgCl, 为可见光响应; (二) 光催化氧化过程的控制步骤为光生空穴与 X^- ($X=Cl, Br$) 结合生成 X^0 的反应, 由于 Br^0 的电子结合能低于 Cl^0 , 使得 Br^- 比 Cl^- 更易与 h^+ 结合生成 X^0 , 故 Ag@ AgBr 的光催化活性高于 Ag@ AgCl 光催化剂. 此后, Ag@ AgBr 等离子体光催化剂相继应用于光催化领域^[11-13].

我们以十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 作为溴源和表面活性剂, 采用简单水热法和光致还原法合成了具有类似球形结构的 Ag@ AgBr 等离子体光催化剂. 制备方法简单, 光催化剂尺寸较其他同类合成方法制备的 Ag@ AgBr^[13-14] 光催化剂小. 考察了催化剂的使用寿命和捕获剂对 Ag@ AgBr 可见光催

收稿日期: 2013-08-10; 修回日期: 2013-09-29.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51172063, 51202056, 51372068); 河北省自然科学基金项目 (E2012401070).

作者简介: 胡金山 (1979-), 男, 硕士, 实验师.

* 通讯联系人, 梁英华 教授, E-mail: liangyh@heuu.edu.cn.

化降解罗丹明 B 反应性能的影响.

1 试验

1.1 催化剂的制备

按化学计量比 1 : 1.2 称取 1.50 g AgNO₃ 和 3.86 g CTAB 分别溶解在 30 mL 去离子水中, 在剧烈搅拌条件下, 将 AgNO₃ 溶液逐滴加入到 CTAB 溶液中, 并避光磁力搅拌 30 min, 产生淡黄色乳浊液, 然后将混合物转入 90 mL 不锈钢内衬为聚四氟乙烯的高压反应釜中, 将反应釜置于鼓风干燥箱中在 140 ℃ 下水热反应 1 h, 反应结束后冷却至室温, 产物 AgBr 用去离子水充分洗涤, 以去除吸附在催化剂表面的表面活性剂, 将制备的 AgBr 溶于适量的去离子水中, 进行磁力搅拌并在 250 W 卤素灯下光还原 40 min. 将产物用去离子水和无水乙醇充分洗涤, 在 50 ℃ 下干燥 5 h, 即得到 Ag@ AgBr 光催化剂, 催化剂避光保存备用.

1.2 样品的性能及表征

采用 D/MAX2500PC 型 X 射线衍射仪(日本理学公司)对材料进行物相分析. 其中样品中 Ag 的含量由 RIR 法^[14] 计算得到: $X_{Ag} = I_{Ag} / (I_{Ag} + I_{AgBr} \cdot RIR_{Ag} / RIR_{AgBr})$. 其中, I_{Ag} 和 I_{AgBr} 代表 Ag(111) 和 AgBr(200) 的峰强度. RIR 值从 JCPDS 卡片上得到 ($RIR_{Ag} = 5.2$; $RIR_{AgBr} = 5.6$).

通过 s-4800 型场发射扫描电镜(日本日立公司)观察样品的形貌和粒径大小, Noran7 型 X 射线能谱仪(美国 Thermo Fisher 公司)对材料元素进行定性分析; 采用 UV1901 型紫外-可见漫反射光谱仪(北京普析通用仪器公司)表征催化剂的光吸收特性; X 射线光电子能谱(XPS)测定催化剂表面各元素的化学状态.

1.3 活性考察

将 0.25 g 光催化剂置于盛有 250 mL, 浓度为 10 mg/L 的罗丹明 B 溶液的光催化反应器中, 将反应器置于暗箱中在磁力搅拌条件下暗反应 30 min, 使染料在催化剂表面达到吸附脱附平衡, 然后, 用 250 W 卤素灯进行照射(卤素灯距离液面的距离为 5 cm, 滤光片滤去 420 nm 以下的紫外光), 在光催化反应过程中, 用循环冷却水通入反应器夹套中, 将反应体系温度控制在 25±2 ℃. 每隔 10 min 用取样枪取混合液 3 mL, 混合液经离心机(10 000 rpm, 6 min)离心分离后, 取上清液用紫外可见分光光度计在 λ=554 nm 处测定罗丹明 B 的吸光度值, 光催

化活性降解率采用以下公式进行计算:

$$Degradation\ efficiency(\%) = \frac{c_0 - c}{c_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中, c_0 和 c 分别为光照时间在 0 和 t 时刻时罗丹明 B 染料的浓度(mg/L).

罗丹明 B 的可见光催化降解服从一级反应动力学模型, 可采用以下公式表示:

$$\ln(\frac{c_0}{c}) = kt \quad (2)$$

式中, c_0 和 c 分别为光照时间在 0 和 t 时刻时罗丹明 B 染料的浓度(mg/L), k 为一级反应速率常数(min^{-1}).

2 结果与讨论

2.1 样品表征

图 1 为样品的 XRD 谱图, 曲线 a 和 b 分别为光还原前后 AgBr 的 XRD 谱图. 由图可知, AgBr 和 Ag@ AgBr 的 XRD 衍射峰均与立方型 AgBr(JCPDS No 06-0438) 的衍射峰相吻合. AgBr 经光还原生成 Ag@ AgBr 后, XRD 衍射峰略有降低, 在衍射角 38.2° 处没有出现 Ag⁰ 的特征衍射峰, 文献[15]曾指出在可见光的照射下因 AgBr 表面生成的 Ag⁰ 纳米粒子数量和粒径尺寸太小而无法检测到.

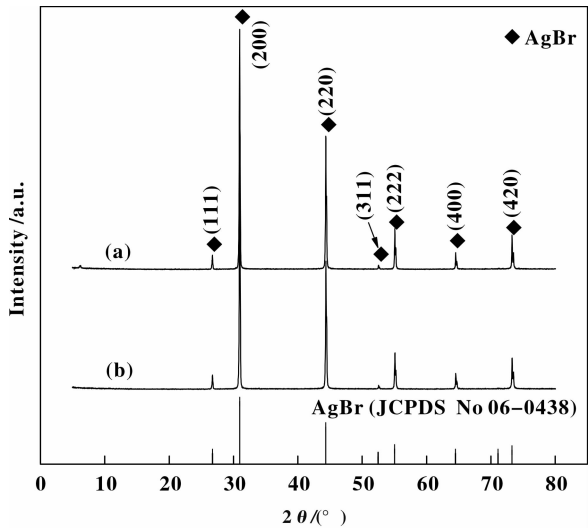


图 1 样品的 XRD 谱图 (a) AgBr, (b) Ag@ AgBr
Fig. 1 XRD patterns of (a) AgBr, (b) Ag@ AgBr

图 2A 和图 2B 分别为 Ag@ AgBr 样品的扫描电镜图和 EDX 图谱. 从光催化剂的 SEM 图可以看出, Ag@ AgBr 光催化剂颗粒均匀且分散性好, 光催化

剂的粒径在 60 ~ 100 nm 之间. 少量光催化剂粒径较大, 是催化剂团聚的结果. 从光催化剂的 EDX 能

谱图可以看出, 所制备的光催化剂只含有 Ag 和 Br 两种元素.

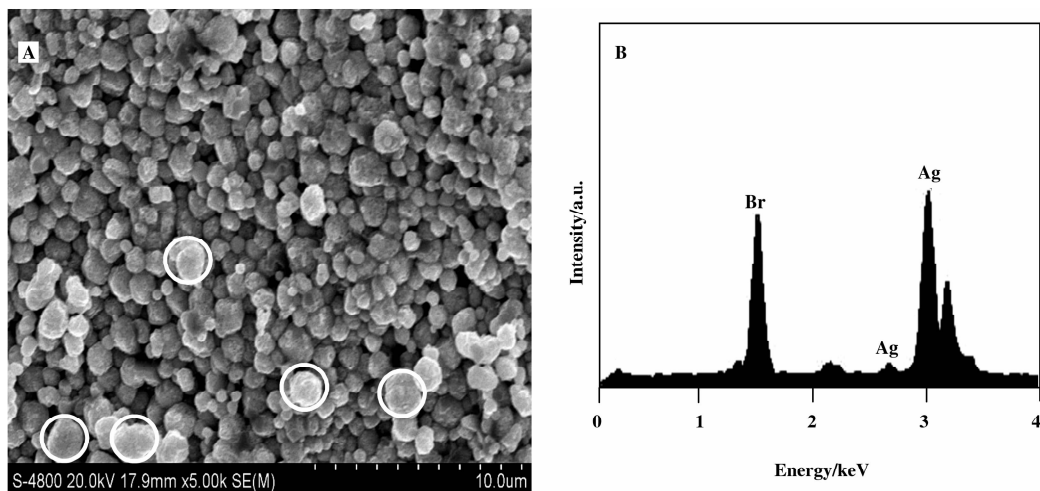


图 2 (A) Ag@ AgBr 样品的 SEM 图和 (B) EDX 图谱
Fig. 2 SEM image and EDX spectrum of Ag@ AgBr sample

图 3 为样品对光的吸收特性曲线, 由图 3A 可以看出, AgBr 在紫外光及可见光区均有吸收, 在吸收波长为 500 ~ 750 nm 之间时, AgBr 漫反射图出现弱的吸收峰, 可能是因为在催化剂制备过程中 AgBr 表面生成了少量的 Ag^0 纳米粒子, 由于 Ag^0 纳米粒子的等离子体共振效应, 使得催化剂在可见光区域有吸收. 当 AgBr 表面部分 Ag^+ 被成功还原为 Ag^0 纳米

粒子时, Ag@ AgBr 光催化剂在可见光区的吸收明显增强. 由图 3B 可以看出, Ag@ AgBr 和 AgBr 的吸收带边分别为 2.46 eV 和 2.57 eV, AgBr 被光还原生成 Ag@ AgBr 后禁带宽度变小, 说明 AgBr 表面 Ag^0 纳米粒子的存在拓宽了 Ag@ AgBr 光催化剂对可见光的吸收范围, 这也是 Ag@ AgBr 光催化剂在可见光下具有较高光催化降解性能的原因.

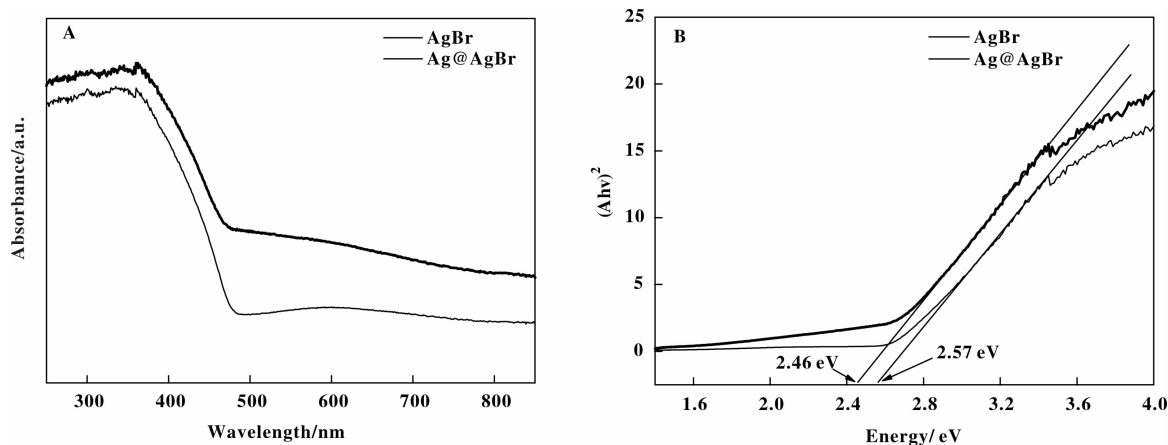


图 3 (A) 样品的 UV-Vis 谱图, (B) $(Ah\nu)^2$ 与 $E(\text{eV})$ 的关系图
Fig. 3 (A) UV-Vis absorption spectra of the samples; (B) $(Ah\nu)^2$ vs $E(\text{eV})$ curves of the samples

图 4 为光还原前后光催化剂中 Ag 3d 轨道和 Br 3d 轨道的 XPS 谱图, 由图 4A 可知, 在 Ag@ AgBr 的谱图中, Ag 3d 轨道的 XPS 谱图包含两个谱峰, 分别对应于 Ag 3d_{3/2} 和 Ag 3d_{5/2}. 根据文献[16]报道, 位于 Ag 3d_{3/2} 和 Ag 3d_{5/2} 轨道的 XPS 谱峰又分

别裂分为两个峰, 其中在结合能为 374.0 eV 和 368.0 eV 的 XPS 谱峰对应于单质 Ag^0 , 在结合能为 373.3 eV 和 367.2 eV 的 XPS 谱峰对应于一价 Ag^+ . 由于在 Ag@ AgBr 光催化剂中, Ag^+ 与 Br^- 相结合, 使得 Ag^+ 周围的电子云密度增大, 因此 Ag^+ 的电子

结合能低于 Ag^0 的结合能. 在图 4A 中由 AgBr 与 Ag@ AgBr 的 XPS 谱图对比可知, 光还原后 Ag@ AgBr 催化剂中 Ag 3d 轨道的 XPS 谱峰没有发生明显的化学位移, 而 Br 元素的电子结合能从 68.2 eV

增大到 68.4 eV, 可能是由于催化剂表面 Ag 单质的存在降低了 Br 原子周围的电子云密度, 从而使得光还原后 Ag@ AgBr 中 Br 3d 轨道的电子结合能增大.

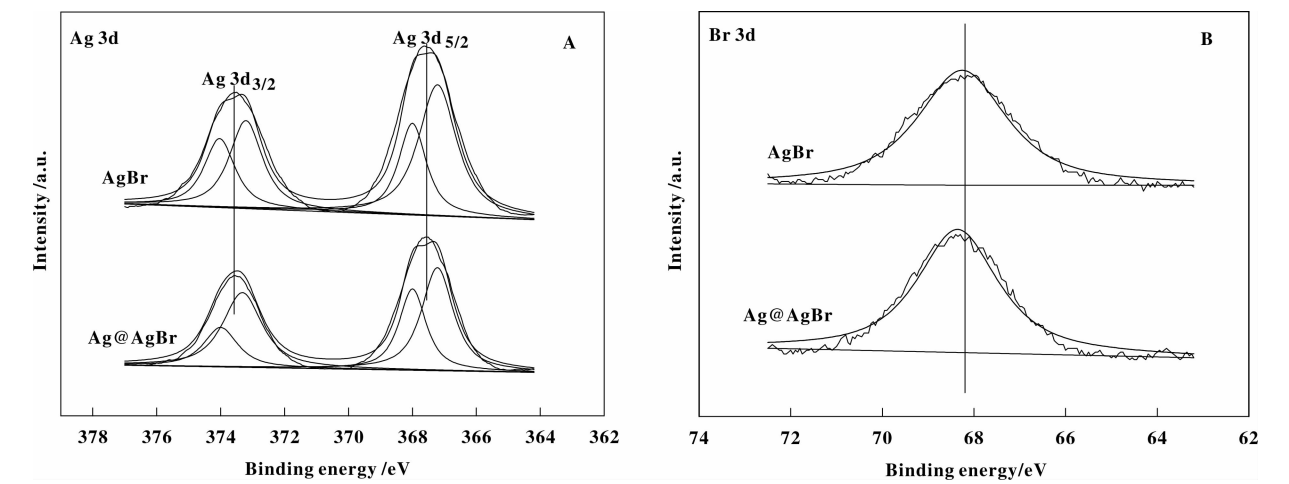


图 4 光还原前后催化剂中(A) Ag 元素 3d 轨道 XPS 谱图, (B) Br 元素 3d 轨道 XPS 谱图

Fig.4 (A) Ag 3d XPS spectra of the photocatalysts before and after photoreduction, (B) Br 3d XPS spectra of the photocatalysts

图 5 为催化剂样品光还原前后的荧光发射光谱图, 荧光激发波长为 250 nm. 由图可知, AgBr 经光还原生成 Ag@ AgBr 后, 在 480 ~ 600 nm 范围内其荧光发射强度明显降低. 主要是因为 AgBr 表面生成了金属 Ag^0 纳米颗粒, 这些 Ag^0 纳米粒子的存在能够将光生电子迅速转移到金属 Ag^0 的表面, 抑制光生电子空穴的复合^[9], 使 Ag@ AgBr 光催化剂的荧光发射强度降低, 从而使光催化量子产率和光催化降解活性得到提高.

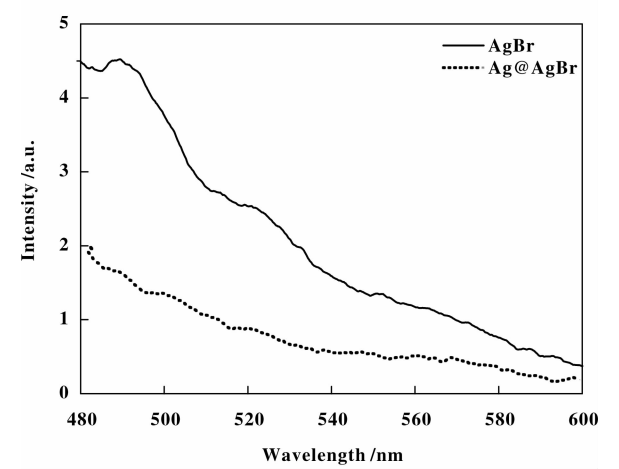


图 5 催化剂的荧光发射光谱图

Fig.5 Fluorescence spectra of the samples

2.2 活性分析

样品在可见光下降解罗丹明 B 的活性对比图如图 6A 所示, 由图可知, Ag@ AgBr 光催化剂对罗丹明 B 的吸附性能以及染料自身在可见光下的自降解过程均对罗丹明 B 的浓度影响很小. 基于 Ag^0 纳米粒子的等离子体共振效应以及 Ag@ AgBr 的高电子空穴分离效率, Ag@ AgBr 光催化剂在可见光下照射 60 min, 对罗丹明 B 的降解率达 90.2%, 远高于 AgBr 的可见光催化活性. 图 6B 为 Ag@ AgBr 可见光催化剂降解罗丹明 B 的光谱扫描图. 由图可知, 罗丹明 B 在降解过程中最大吸收峰发生蓝移, 主要是由于罗丹明 B 的降解过程中发生了脱乙基反应^[17].

2.3 光催化剂的稳定性

图 7A 为 Ag@ AgBr 光催化剂的循环使用活性图, 由图可知, 催化剂重复使用 5 次后光催化活性从 98% 降为 91%, 催化活性略有降低, 说明 Ag@ AgBr 具有较高的稳定性. Ag@ AgBr 使用前后的 XRD 谱图如图 7B 所示, 从图中可以看出, 光催化剂经循环使用后 XRD 衍射峰有所降低, 在 38.20° 出现了立方型 Ag^0 (JCPDS 04-0783) 的衍射峰, 由 RIR 法计算得 Ag@ AgBr 光催化剂经循环使用后样品中 Ag^0 的含量约为 0.995%, 而在新制 Ag@ AgBr

光催化剂中没有检测到 Ag^0 的衍射峰,说明在催化剂的循环使用中,有很少量的 AgBr 分解为 Ag^0 . 以上实验结果说明 Ag@AgBr 光催化剂具有较高的可见光催化活性和稳定性. 这种较高的可见光催化活性和稳定性可能是由以下几个方面造成的^[10,13-14,18]: (1) AgBr 表面 Ag^0 纳米粒子的存在促进了光生电子的有效分离,提高了光催化体系量子产率;(2) Ag^0 纳米粒子的等离子体共振效应使

Ag@AgBr 样品对可见光的吸收大大增强;(3) 部分光生空穴和催化剂表面的 Br^- 结合生成具有强氧化性的 Br^0 自由基,这些自由基也是光催化体系中的活性物种;(4) 由于 Ag^0 纳米粒子的存在,电子空穴对得到有效分离的同时,有效抑制了光生电子与 Ag^+ 再结合继续生成 Ag^0 单质,从而使 Ag@AgBr 光催化剂保持较高的稳定性.

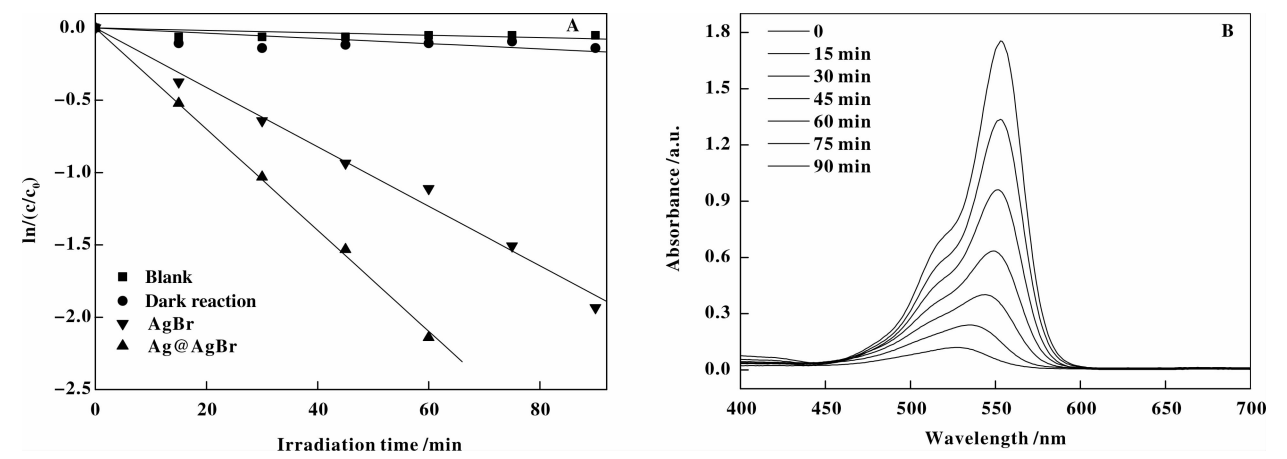


图 6 (A) 样品可见光降解罗丹明 B 活性对比图, (B) Ag@AgBr 降解罗丹明 B 光谱扫描图
Fig. 6 (A) Comparison of photocatalytic activities of as-prepared samples for the photocatalytic degradation of RhB, (B) Degradation curves of RhB solution over Ag@AgBr irradiated under visible light

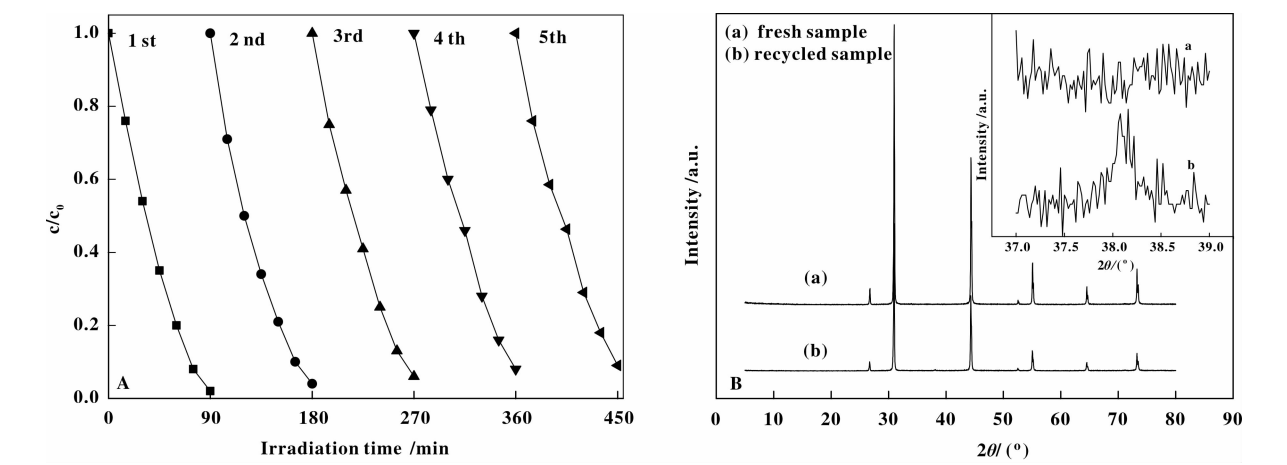


图 7 (A) Ag@AgBr 光催化剂的寿命图, (B) 光催化降解前后 Ag@AgBr 样品的 XRD 谱图
Fig. 7 (A) Repeated degradation of Ag@AgBr under visible light irradiation for five cycles, (B) XRD patterns of fresh sample and recycled Ag@AgBr sample

2.4 光催化机理分析

为研究 Ag@AgBr 在光催化降解过程中不同活性物种的作用,我们采用 NaHCO_3 作为吸附在催化

剂表面的 h^+ 和 $\cdot\text{OH}$ 的淬灭剂^[19],采用异丙醇作为溶液中 $\cdot\text{OH}$ 的淬灭剂^[20],采用对苯醌作为 $\text{O}_2\cdot^-$ 的淬灭剂^[21]进行淬灭实验. 实验结果如图 8

所示, NaHCO_3 和异丙醇的加入对光催化活性的抑制作用较小, 反应速率常数从 0.0350 min^{-1} 分别降

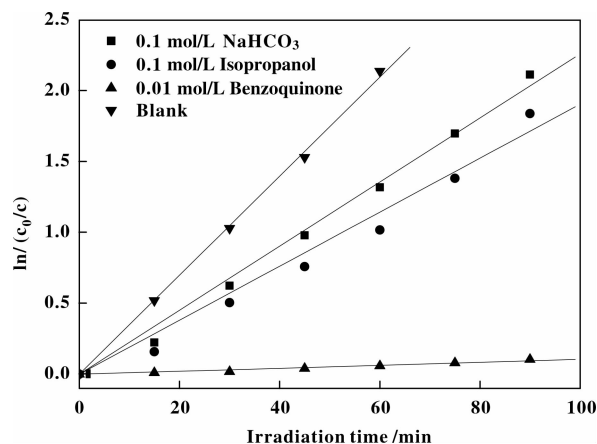


图8 不同淬灭剂对 Ag@AgBr 光催化活性的影响

Fig. 8 Effect of different scavengers on the RhB photodegradation

低为 0.0226 min^{-1} 和 0.0187 min^{-1} , 说明在光催化降解过程中, 一部分空穴直接参与了罗丹明 B 的降解过程, 另一部分空穴与 AgBr 和 OH^- 或 H_2O 反应, 生成了具有强氧化性的 $\text{Br}^{\cdot}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 活性物种。此外, 对苯醌的加入几乎能完全抑制 Ag@AgBr 对罗丹明 B 的光催化降解活性, 说明光生电子与吸附在光催化剂表面的 O_2 结合生成了强氧化性的 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 活性物种。这些活性物种均参与了罗丹明 B 的氧化降解过程。其中 Br^0 自由基氧化罗丹明 B 后被还原为 Br^- , Br^- 再与 Ag^+ 结合生成 AgBr, 从而保持催化剂的稳定性。

3 结论

采用水热法-光致还原法制备了 Ag@AgBr 等离子体共振光催化剂。结果表明, Ag^0 纳米粒子的等离子体共振效应提高了 Ag@AgBr 对可见光的吸收, 拓宽了催化剂对可见光的响应范围。在可见光降解罗丹明 B 反应中, Ag@AgBr 表现出最高的可见光催化活性, 90 min 内对罗丹明 B 的降解率达 95% 以上, 且光催化剂循环使用 5 次后仍能保持较高的可见光催化活性和稳定性。总之, Ag@AgBr 作为一种新型的等离子体共振光催化剂将在光催化降解有机污染物领域发挥重要作用。

参考文献:

[1] Song Hai-nan (宋海南), Li Guo-xi (李国喜), Zhou

Jian-qing (周建庆), et al. $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 磁性催化剂的制备及在污水治理中的应用 [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2011, **25**(6): 557-562.

- [2] Zhu Qi-an (朱启安), Wu Yao (吴尧), Hu Nai-gen (胡耐根), et al. 液相直接沉淀法制备 Ag_3VO_4 及其可见光催化性能研究 [J]. *Journal of Founctional Materials* (功能材料), 2013, **5**(44): 653-659.
- [3] Awazu K, Fujimaki M, Rockstuhl C, et al. A plasmonic photocatalyst consisting of silver nanoparticles embedded in titanium dioxide [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, **130**(5): 1676-1680.
- [4] Linic S, Christopher P, Ingram D B. Plasmonic-metal nanostructures for efficient conversion of solar to chemical energy [J]. *Nature Materials*, 2011, **10**: 911-921.
- [5] Burda C, Chen X, Narayanan R, et al. Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes [J]. *Chemical Reviews*, 2005, **105**(4): 1025-1102.
- [6] Brus L. Noble metal nanocrystals: Plasmon electron transfer photochemistry and single-molecule Raman spectroscopy [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2008, **41**(12): 1742-1749.
- [7] Wang Huan (王欢), Cui Wen-quan (崔文权), Han Bing-xu (韩炳旭), et al. Ag/AgX ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 等离子共振光催化剂的研究进展 [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress* (化工进展), 2013, **32**(2): 346-351.
- [8] Daniel M C. Gold nanoparticles: assembly, supra-molecular, chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology [J]. *Chemical Reviews*, 2004, **104**: 293-346.
- [9] Wang P, Huang B B, Qin X Y, et al. Ag@AgCl: A highly efficient and stable photocatalyst active under visible Light [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, **47**(41): 7931-7933.
- [10] Wang P, Huang B B, Zhang X Y, et al. Highly efficient visible-light plasmonic photocatalyst Ag@AgBr [J]. *Chemistry A European Journal*, 2009, **15**(8): 1821-1824.
- [11] Yu J G, Dai G P, Huang B B. Fabrication and characterization of visible-light-driven plasmonic photocatalyst Ag/AgCl/ TiO_2 nanotube arrays [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, **113**: 16394-16401.
- [12] Zhu M S, Chen P L, Liu M H. Graphene oxide enwrapped Ag/AgX ($X = \text{Br}, \text{Cl}$) nanocomposite as a highly efficient visible-light plasmonic photocatalyst [J]. *ACS Nano*, 2011, **5**(6): 4529-4536.
- [13] Kuai L, Geng B Y, Chen X T, et al. Facile subsequently

- light-induced route to highly efficient and stable sunlight-driven Ag-AgBr plasmonic photocatalyst [J]. *Langmuir*, 2010, **26**(24): 18723–18727.
- [14] Wang D S, Duan Y D, Luo Q Zh, *et al.* Visible light photocatalytic activities of plasmonic Ag/AgBr particles synthesized by a double jet method [J]. *Desalination*, 2011, **270**(1-3): 174–180.
- [15] Ma B W, Guo J F, Dai W L, *et al.* Ag-AgCl/WO₃ hollow sphere with flower-like structure and superior visible photocatalytic activity [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, **123/124**: 193–199.
- [16] Zhang H, Wang G, Chen D, *et al.* Tuning photoelectrochemical performances of Ag-TiO₂ nanocomposites via reduction/oxidation of Ag [J]. *Chemistry of Materials*, 2008, **20**: 6543–6549.
- [17] Xu H, Li H M, Sun G S, *et al.* Photocatalytic activity of La₃O₃-modified silver vanadates catalyst for rhodamine B dye degradation under visible light irradiation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, **160**: 33–41.
- [18] Xu X, Shen X P, Zhou Hu, *et al.* Facile microwave-assisted synthesis of monodispersed ball-like Ag@AgBr photocatalyst with high activity and durability [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2013, **455**: 183–192.
- [19] Zhou X F, Hu C, Hu X X, *et al.* Plasmon-assisted degradation of toxic pollutants with Ag-AgBr/Al₂O₃ under visible-light irradiation [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2010, **114**: 2746–2750.
- [20] Zhou Z J, Long M C, Cai W M, *et al.* Synthesis and photocatalytic performance of the efficient visible light photocatalyst Ag-AgCl/BiVO₄ [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2012, **353/354**: 22–28.
- [21] Yin M C, Li Z S, Kou J H, *et al.* Mechanism investigation of visible light-induced degradation in a heterogeneous TiO₂/Eosin Y/Rhodamine B system [J]. *Environmental Science and Technology*, 2009, **43**: 8361–8366.

Preparation of Highly Efficient Ag@AgBr Plasmonic Photocatalyst and Its Photocatalytic Performance under Visible Light

HU Jin-shan¹, WANG Huan¹, LIU Li¹, CUI Wen-quan^{1,2}, LIANG Ying-hua¹

(1 College of Chemical Engineering, Hebei United University, Tangshan 063009, China;

2 Hebei Provincial Key Laboratory of Inorganic Nonmetallic Materials, Tangshan 063009, China)

Abstract: A highly efficient and stable visible light driven Ag@AgBr plasmonic photocatalyst was successfully fabricated through a hydrothermal and subsequently photo-reduction method. The as-prepared samples were characterized using XRD, SEM, EDX, DRS and XPS methods. The photocatalytic activities of the samples were evaluated by the degradation of Rhodamine B (RhB) under visible light irradiation. Recycling runs and scavengers were examined. The results show that the as-prepared Ag@AgBr plasmonic photocatalysts showed a strong absorption in visible light region, which attributes to the plasmon resonance of Ag NPs anchored on the surface of AgBr particles. The obtained Ag@AgBr photocatalyst showed excellent and stable photocatalytic performance for the degradation of RhB and more than 95% of RhB could be degraded in 90 min under visible light irradiation. Besides, after five recycled experiments the photocatalytic activity almost kept unchanged. The photodegradation was greatly suppressed by benzoquinone while slightly decreased by isopropanol and NaHCO₃. The mechanism for the degradation of RhB by Ag@AgBr under visible light irradiation was discussed.

Key words: Ag@AgBr; plasmon resonance; visible light; photocatalysis; rhodamine B