文章编号: 1001-3555(2014)05-0450-10

基于等离子体型 Ag@AgBr 插层 $K_4Nb_6O_{17}$ 的可控合成及光催化性能

王 欢, 刘 利, 胡金山, 崔文权*, 梁英华*
(河北联合大学 化学工程学院, 河北 唐山 063009)

摘要: 在微波辅助条件下采用离子交换和光致还原的方法将 Ag@AgBr 纳米粒子插层进入 $K_4Nb_6O_{17}$ 层间, 制备了具有等离子体共振效应的可见光催化剂(记作 $K_4Nb_6O_{17}$/Ag@AgBr). 在胺交换过程中采用不同链长的有机胺对酸交换产物进行柱撑, 通过铌酸钾层间距的变化实现层间 Ag@AgBr 纳米粒子的形貌调控. 利用 XRD, SEM, EDX, UV-Vis 等手段对复合催化剂进行结构、形貌和性质分析, 并对复合光催化剂进行了可见光降解亚甲基蓝、甲基橙和苯酚的性能研究. 结果表明: 改性后的复合光催化剂在可见光区的响应大大增强; 3 种复合光催化剂对目标污染物均具有良好的可见光催化活性, 其中十二胺柱撑的 Ag@AgBr 插层 $K_4Nb_6O_{17}$ 复合光催化剂对亚甲基蓝的移除效果最好.

关键词: Ag@AgBr; $K_4Nb_6O_{17}$; 插层; 可控合成; 光催化
中图分类号: O643.32 **文献标志码:** A

半导体光催化技术是解决环境污染问题的理想途径之一[1-16], 制备具有高量子效率、能充分利用太阳能的高活性光催化剂是提高光催化剂可见光催化降解性能的关键. 层状化合物具有独特的层状主体结构, 层间距在几个纳米之间, 处于分子水平. 它作为一种重要的固体纳米功能材料, 在离子交换、吸附、催化、传导和分离等众多领域具有广阔的应用前景[17]. $K_4Nb_6O_{17}$ 是典型的离子可交换层状结构催化剂, 由于其特有的层状结构和层间化学反应活性, 是目前催化活性较好的新型光催化剂之一, 但是单纯的层状化合物在可见光下的催化效果并不理想[18].

柱撑是提高层状化合物可见光催化性能的有效方法, 通过在层状化合物中引入窄带隙半导体, 如 SiO_2[19], Fe_2O_3[20], CdS[21], PbS[22]等, 使进入层间的半导体以纳米状态分布, 以减小光生电子空穴的复合几率, 提高光催化性能. 但是传统的插层复合材料仍存在光催化效率低, 难以充分利用可见光等问题. Ag@AgBr 等离子体型光催化剂由于贵金属 Ag 纳米粒子的等离子体共振效应可大大拓宽催化剂对可见光的响应范围[23-24]. 将 Ag@AgBr 等离子体光催化剂纳米粒子引入层状化合物 $K_4Nb_6O_{17}$ 的层间形成插层复合光催化材料, 无疑对于拓展层状化合物的可见光响应范围, 进一步提高可见光催化活性具有重大意义, 且研究表明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[25].

我们曾报道了 Ag@AgBr 插层 $K_4Nb_6O_{17}$ 的催化剂制备及可见光催化降解罗丹明 B 的研究[26], 但是有关通过层间二维纳米空间调控 Ag@AgBr 尺寸及形貌的插层复合材料的研究还未见报道. 因此, 为进一步提高 Ag@AgBr 插层复合光催化剂的光催化性能, 我们在催化剂制备过程中采用不同链长的有机胺(正丁胺、1,6-己二胺和十二胺)对酸交换产物进行柱撑, 通过铌酸钾层间距的变化调控层间 Ag@AgBr 纳米粒子的粒径, 从而实现对 Ag 纳米粒子等离子体共振作用的调控, 以提高复合光催化剂对可见光的吸收响应和催化降解性能.

收稿日期: 2014-07-22; **修回日期:** 2014-08-20.
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51172063, 51202056, 51372068); 河北省杰出青年科学基金(编号:B2014209304); 河北省自然科学钢铁联合研究基金(编号:B2014209314); 河北省引进留学人员资助项目(课题).
作者简介: 王欢 (1987-), 女, 硕士, 从事光催化的研究.
* 通讯联系人, E-mail: liangyh@heuu.edu.cn; E-mail: wkcui@163.com.

1 实验

1.1 主要试剂

Nb_2O_5，4N，国药集团化学试剂有限公司；无水 K_2CO_3，AR，天津市北方天医化学试剂厂；浓盐酸，AR，天津市翔宇化工工贸有限公司；正丁胺，AR，天津市光复精细化工研究所；1,6-己二胺，AR，天津市光复精细化工研究所；十二胺，AR，天津市光复精细化工研究所；乙酸银，AR，天津市文达稀贵试剂化工厂；NaBr，AR，天津市北方天医化学试剂厂；亚甲基蓝，AR，天津市光复精细化工研究所；甲基橙，AR，国药集团化学试剂有限公司；苯酚，AR，天津市大茂化学试剂厂.

1.2 催化剂的制备

1)本体 $K_4Nb_6O_{17}$ 的制备

按物质的量比 2∶3 称取无水 K_2CO_3 和 Nb_2O_5，将称量好的混合物放入玛瑙研钵并倒入少量无水乙醇充分研磨，将研磨后的粉体倒入刚玉坩埚于箱式电炉中进行焙烧，在 70 min 内升温至 1 000 ℃，并于 1 000 ℃焙烧 2 h，将制备的样品研磨备用.

2)Ag@ AgBr 插层 $K_4Nb_6O_{17}$ 复合物的制备

(1)酸交换反应合成 $H_4Nb_6O_{17}$

将 5 g $K_4Nb_6O_{17}$ 粉体加入到 250 mL 1 mol/L 的 HCl 溶液中，在微波(420 W，2.45 GHz)条件下加热 1 h，整个反应过程温度在 85 ℃左右. 为避免爆沸，反应过程应每加热 2 min 就停止加热 2 min. 样品经离心、洗涤、干燥后备用.

(2)正丁胺层间柱撑

将 H^+ 交换产物溶于 50% 体积的正丁胺-水溶液，微波加热下进行正丁胺层间柱撑反应，整个反应过程温度保持在 55 ℃左右，微波加热时间为 3 h. 样品经离心、洗涤、干燥后备用. 样品记为 $(C_4H_9NH_2)_4Nb_6O_{17}$.

(3)取一定量的 1,6-己二胺和十二胺分别在 80 ℃下溶解，配制 50% 体积分数的 1,6-己二胺、十二胺-乙醇水溶液(乙醇与水体积比为 1∶1)，并对酸交换产物进行柱撑反应，整个反应过程温度保持在 55 ℃左右，微波加热时间为 3 h，最终得到 1,6-己二胺柱撑产物和十二胺柱撑产物，样品经离心、洗涤，干燥后备用.

(4)银离子插层

将 3 种有机胺柱撑产物溶于 0.07 mol/L 乙酸银溶液中，在微波辅助加热条件下进行银离子插层反应，整个反应过程温度保持在 80 ℃左右，微波加热时间为 1.5 h，得到 3 种有机胺柱撑的 Ag^+ 插层 $K_4Nb_6O_{17}$ 产物. 样品经离心，洗涤，干燥后备用.

(5)卤化-光致还原反应

将正丁胺柱撑的银离子插层产物溶于 0.1 mol/L 的 NaBr 溶液中，在室温下避光磁力搅拌 1 h，得到 AgBr 插层 $K_4Nb_6O_{17}$ 的复合物，将该复合物置于卤素灯下光还原 60 min，部分 Ag^+ 被还原为 Ag^0，将产物离心、洗涤至中性，80 ℃下干燥 10 h，从而得到正丁胺柱撑的 Ag@ AgBr 插层 $K_4Nb_6O_{17}$ 复合光催化剂，样品记为 B-$K_4Nb_6O_{17}$/Ag@ AgBr.

分别将 1,6-己二胺和十二胺柱撑的银离子插层产物溶于 0.1 mol/L 的 NaBr 溶液中，在 80 ℃下避光搅拌 1 h，此后，将复合物置于卤素灯下光还原 60 min，将产物离心、洗涤至中性，80 ℃下干燥 10 h，从而得到 1,6-己二胺柱撑的 Ag@ AgBr 插层 $K_4Nb_6O_{17}$ 复合光催化剂，样品记为 H-$K_4Nb_6O_{17}$/Ag@ AgBr；十二胺柱撑的 Ag@ AgBr 插层 $K_4Nb_6O_{17}$ 复合光催化剂，样品记为 D-$K_4Nb_6O_{17}$/AgBr.

1.3 结构与性能表征

所制备的样品采用 X 射线衍射仪(XRD)进行物相分析，辐射源 Cu 靶 Kα 射线，工作电流 100 mA，工作电压 40 kV，石墨单色器，扫描范围 5° ~ 80°. 通过场发射扫描电镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)观察样品的形貌和粒径大小，X 射线能谱仪(EDX)对材料元素进行定性分析；采用紫外-可见漫反射光谱仪(UV-Vis)表征催化剂的光吸收特性，$BaSO_4$ 作为参比；采用分子荧光光谱仪(PL)对催化剂进行荧光光谱分析，激发波长为 240 nm.

1.4 光催化降解活性

称取 0.15 g Ag@ AgBr 插层复合光催化剂，加入到 150 mL，浓度为 10 mg/L 的亚甲基蓝(甲基橙、苯酚)溶液中，在光催化反应器中暗反应 30 min，使染料在催化剂表面达到吸附脱附平衡，用卤素灯进行照射(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)，反应体系温度控制在 25±2 ℃. 每隔 10 min 取样一次，溶液经离心分离后，取上清液用分光光度计测定其吸光度值. 根据溶液吸光度值的变化研究其可见光催化活性. 光催化活性的考察采用以下公式计算：

$$\text{Degradation}(\%)=\frac{c_0-c}{c_0}\times 100\%$$

式中：c_0—光照时间为 0 时有机污染物的浓度,mg/L；

c—光照时间为 t 时有机污染物的浓度,mg/L.

2 实验结果与讨论

2.1 催化剂表征

正丁胺柱撑的 Ag@ AgBr 插层 $K_4Nb_6O_{17}$ 整个反应阶段产物的 XRD 图谱如图 1 所示. 曲线 a 为铌酸钾主体的衍射图谱, 对照 JCDPS(21-1295)标准卡片, 可以确定所制备的样品为 $K_4Nb_6O_{17}$, 其衍射主峰(040)为 10.73°, d_{040} 值为 0.808 nm, 减去 $Nb_6O_{17}^{4-}$层板厚度 0.56 nm[27], 则 $K_4Nb_6O_{17}$ 的层板间距为 0.248 nm. 曲线 b 为酸交换产物 $H_4Nb_6O_{17}$ 的衍射图谱,其衍射主峰为11.07°,层板间距相应

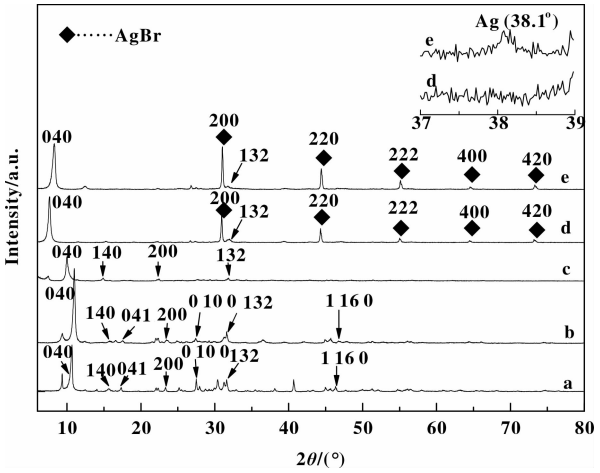


图 1 正丁胺柱撑光催化剂在不同反应阶段的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of the photocatalyst pillared by *n*-Butylamine on different reaction stages

a. $K_4Nb_6O_{17}$; b. $H_4Nb_6O_{17}$; c. $(C_4H_9NH_3)_4Nb_6O_{17}$; d. $K_4Nb_6O_{17}$/AgBr; e. B-$K_4Nb_6O_{17}$/Ag@ AgBr

地减小为 0.238 nm, 这是由于 K^+半径为 0.133 nm, H^+半径为 0.032 nm, 酸交换后, H^+取代 K^+进入铌酸钾层间, 使得层板间距相应减小, 表明 H^+已成功进入铌酸钾层间. 正丁胺交换产物的衍射图谱如曲线 c 所示, 由于正丁胺的插层, 铌酸钾主峰(040)左移至 9.96°, 层间距增大为 0.421 nm, 同理证明了正丁胺成功柱撑于 $H_4Nb_6O_{17}$ 层间. 曲线 d 和 e 分别是 $K_4Nb_6O_{17}$/AgBr 和 B-$K_4Nb_6O_{17}$/Ag@ AgBr 样品的衍射图, 衍射峰(040)分别左移至 7.70°和 8.29°,表明随着 AgBr 和 Ag@ AgBr 的插入, 铌酸钾层间距进一步增大, 两者对比可以看出 AgBr 表面的 Ag^+被还原为 Ag^0 后, 铌酸钾层板间距相应减小, 这是因为在光的照射下, 部分 AgBr 被还原为纳米 Ag 均匀分散在溴化银的表面, 使得层间 AgBr 颗粒变小, 铌酸钾层板间距相应减小. 以上层间距的变化证明了 Ag@ AgBr 成功插入到了铌酸钾的层间. 同时, 在曲线 d 和 e 中均出现了 AgBr 的衍射峰, 对应于 JCDPS(06-0438)标准卡片, B-$K_4Nb_6O_{17}$/Ag@ AgBr 样品(曲线 e)在 38.1°出现了立方晶型 Ag^0(JCPDS 65-2871)的衍射峰, 说明光还原后铌酸钾层间 AgBr 表面的部分 Ag^+被成功还原为银单质[28].

图 2A 和图 2B 分别为 $K_4Nb_6O_{17}$ 本体和 B-$K_4Nb_6O_{17}$/Ag@ AgBr 光催化剂的扫描电镜图, 可以看出, 本体 $K_4Nb_6O_{17}$ 具有明显的层状结构, Ag@ AgBr 插层进入 $K_4Nb_6O_{17}$ 层间后, $K_4Nb_6O_{17}$ 的层状结构没有被破坏, 层间 Ag@ AgBr 纳米粒子粒径大约为 200 nm, 颗粒团聚现象较严重. 图 2C 为复合光催化剂的 EDX 谱图, 其中 Nb、K、O 元素对应于本体 $K_4Nb_6O_{17}$, Ag 和 Br 元素对应于 Ag@ AgBr, 说明所制备的光催化剂由 $K_4Nb_6O_{17}$ 和 Ag@ AgBr 复合形成. 图 2D 为 B-$K_4Nb_6O_{17}$/Ag@ AgBr 的透射电镜图, 插层后银纳米粒子能较均匀分布于铌酸钾层板之间, 且粒径在 20 ~ 50 nm 之间.

图 3 为 H-$K_4Nb_6O_{17}$/Ag@ AgBr 在不同反应阶段的 XRD 图谱, 曲线 a 为本体 $K_4Nb_6O_{17}$ 的衍射图, 可以看出, 随着在微波条件下层间 H^+交换和 1,6-己二胺的柱撑反应, $K_4Nb_6O_{17}$ 的特征峰 040 晶面由 10.66°分别移动至 10.98°和 6.35°, 对应的铌酸钾层板间距分别为 0.242 nm 和 0.83 nm。此外, 根据布拉格方程 $2d\sin\theta = n\lambda$, 进一步说明酸交换后其对应的 d 值减小, 产物的层间距减小; 1,6-己二胺柱撑后其对应的 d 值增大, 产物的层间距相应的增大, 证明 1,6-己二胺有效插入到 $K_4Nb_6O_{17}$ 的层间. 曲线 d 为 H-$K_4Nb_6O_{17}$/Ag@ AgBr 光催化剂的 XRD 图谱, 其中 AgBr 的衍射峰, 对应于 JCDPS(06-0438)标准卡片, 在 38.1°出现了 Ag^0 的衍射峰, 说明光还原后层间 AgBr 表面的部分 Ag^+被成功还原为银单质. 以上结果有效证明 Ag@ AgBr 成功插层于 1,6-己二胺柱撑的 $K_4Nb_6O_{17}$ 层间.

1,6-己二胺柱撑的 $K_4Nb_6O_{17}$/Ag@ AgBr 光催化剂的 SEM 图如图 4A 所示, 由于 1,6-己二胺分子结构较大, 插层后的光催化剂层间距较图 2B 中正丁胺柱撑的 $K_4Nb_6O_{17}$/Ag@ AgBr 层间距大, Ag@ AgBr 纳米颗粒均匀分布于铌酸钾层间, 且粒径在 200 nm 左右. 从图 4B 样品的透射电镜图可以看出, 由于大分子 1,6-己二胺的插入, 铌酸钾部分片层发生剥

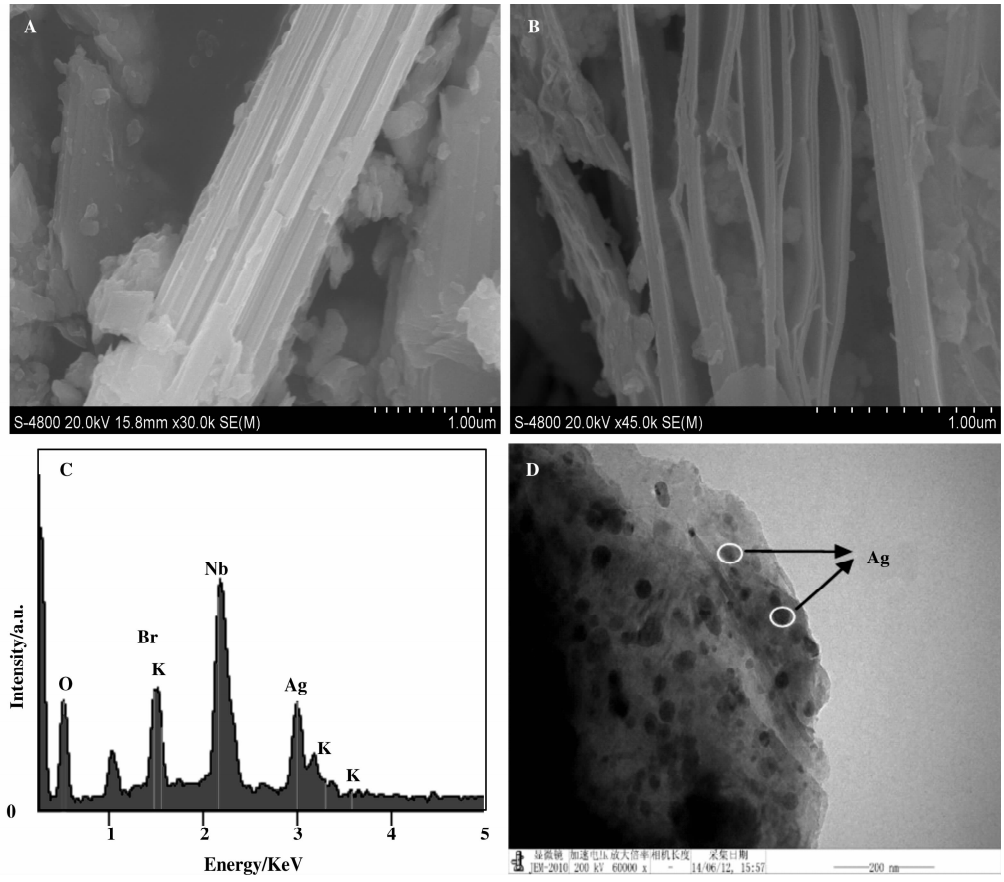


图 2(A)本体 $K_4Nb_6O_{17}$ 的 SEM 图,(B)B-$K_4Nb_6O_{17}$/Ag@ AgBr 的 SEM 图和(C)EDX 谱图,(D)光催化剂的 TEM 图

Fig. 2 SEM images of (A) $K_4Nb_6O_{17}$ and B-$K_4Nb_6O_{17}$/Ag@ AgBr, (C) EDX spectrum and (D) TEM image of B-$K_4Nb_6O_{17}$/Ag@ AgBr

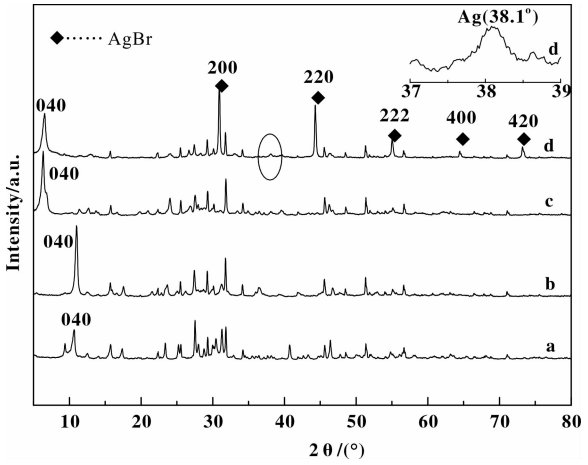


图 3 1,6-己二胺柱撑光催化剂在不同反应阶段的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of the photocatalyst pillared by 1, 6-Hexamethylenediamine on different reaction stages

a. $K_4Nb_6O_{17}$; b. $H_4Nb_6O_{17}$;

c. 1,6-己二胺交换产物; d. H-$K_4Nb_6O_{17}$/Ag@ AgBr

离，Ag 纳米粒子平均粒径在 20 nm 左右，且分布均匀，为插层复合物提供了更多的活性位点，有利于污染物分子与活性组分充分接触. 此外，Ag 纳米粒子的等离子体共振作用使得复合光催化剂能够吸附更多的光能，以提高催化剂的可见光催化活性.

图 5 为十二胺柱撑的 $K_4Nb_6O_{17}$/Ag@ AgBr 光催化剂在不同反应阶段的 XRD 图谱. 同样根据本体 $K_4Nb_6O_{17}$(曲线 a)、$H_4Nb_6O_{17}$(曲线 b)和十二胺柱撑产物(曲线 c)3 个样品中 $K_4Nb_6O_{17}$ 特征峰 040 晶面衍射角的变化(由 10.75°分别移动至 11.02°和 7.76°,其对应的铌酸钾层间距分别为 0.260 nm, 0.242 nm 和 0.580 nm)，可以证明 H^+和十二胺已成功插入 $K_4Nb_6O_{17}$ 的层间. 曲线 d 为 D-$K_4Nb_6O_{17}$/Ag@ AgBr 的 X 射线衍射图谱，其中 AgBr 对应于标准卡片 JCDPS(06-0438)，在 38.1°出现的衍射峰为 Ag^0 的衍射峰，说明光还原后 AgBr 表面部分 Ag^+被成功还原为 Ag 单质. 以上结果有效证明了 Ag@ AgBr 成功插层于十二胺柱撑的铌酸钾层间.

图 6A 为十二胺柱撑的 $K_4Nb_6O_{17}$/Ag@ AgBr 扫

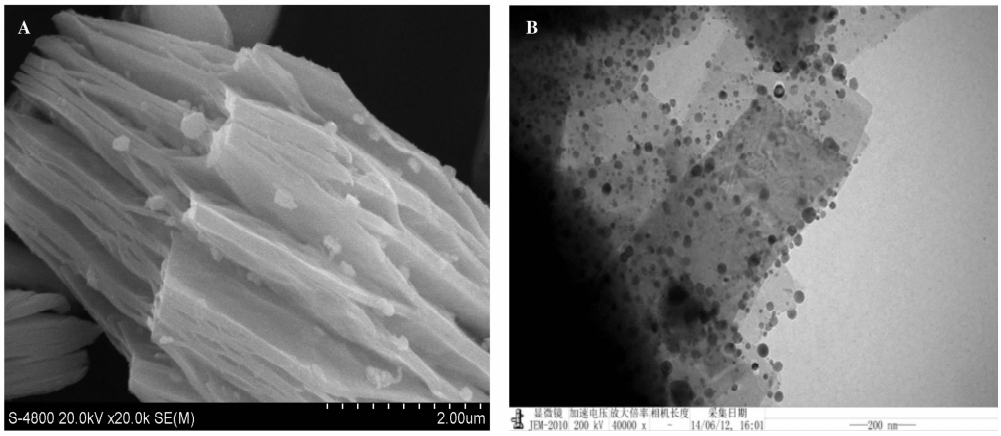


图 4 1,6-己二胺柱撑 $K_4Nb_6O_{17}$/Ag@ AgBr 的(A)SEM 图和(B)TEM 图

Fig. 4 (A) SEM image and (B) TEM image of the sample H-$K_4Nb_6O_{17}$/Ag@ AgBr

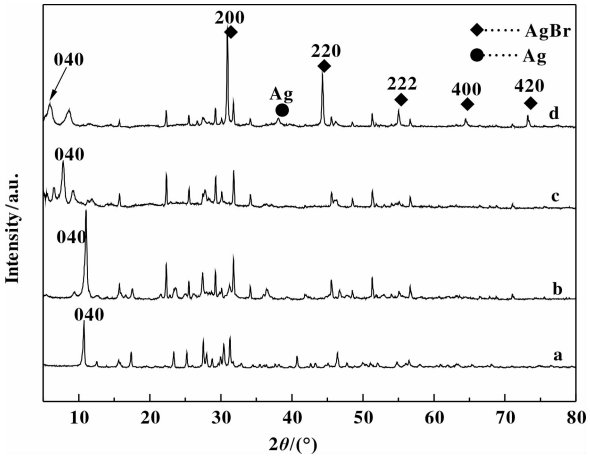


图 5 十二胺柱撑光催化剂在不同反应阶段的 XRD 图谱

Fig. 5 XRD patterns of the photocatalyst pillared by Dodecylamine on different reaction stages

a. $K_4Nb_6O_{17}$; b. $H_4Nb_6O_{17}$;

c. 胺交换产物; d. D-$K_4Nb_6O_{17}$/Ag@ AgBr

描电镜图，可以看出 Ag@ AgBr 纳米颗粒粒径在 200 nm 左右，均匀分散于 $K_4Nb_6O_{17}$ 的层间. 图 6B 为 D-$K_4Nb_6O_{17}$/Ag@ AgBr 样品的透射电镜图，可以看出本体铌酸钾具有明显的片层结构，十二胺柱撑后层状结构发生了少量的剥离，Ag 纳米粒子在铌酸钾层板间分布均匀，且平均粒径在 20 nm 左右，由于量子尺寸效应和小尺寸效应，光生电子会迅速传递到 Ag^0 纳米粒子表面，促进电子空穴对的分离，从而使催化剂的可见光催化性能得到提高.

样品的紫外可见漫反射图如图 7 所示，曲线 a 为本体 $K_4Nb_6O_{17}$ 的吸收谱图，由图可知，其吸收带边在 400 nm 左右，根据普朗克公式 $E=h\nu$ 计算，铌酸钾的禁带宽度为 3.1 eV，在可见光区无吸收. AgBr 的禁带宽度为 2.6 eV[29]，对可见光有吸收响应，曲线 b 为 B-$K_4Nb_6O_{17}$/Ag@ AgBr 光催化剂的吸收图，可以看出，由于窄禁带半导体AgBr的引入

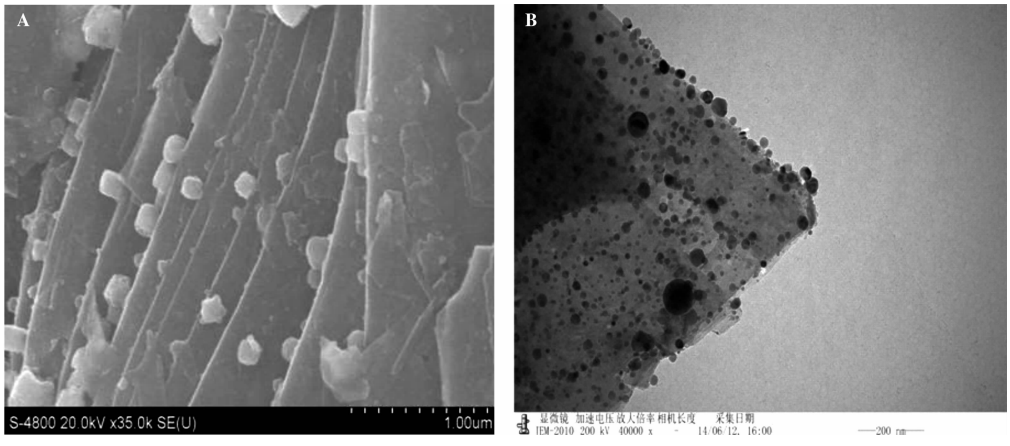


图 6 十二胺柱撑 $K_4Nb_6O_{17}$/Ag@ AgBr 的(A)SEM 图和(B)TEM 图

Fig. 6(A) SEM image and (B) TEM image of the sample D-$K_4Nb_6O_{17}$/Ag@ AgBr

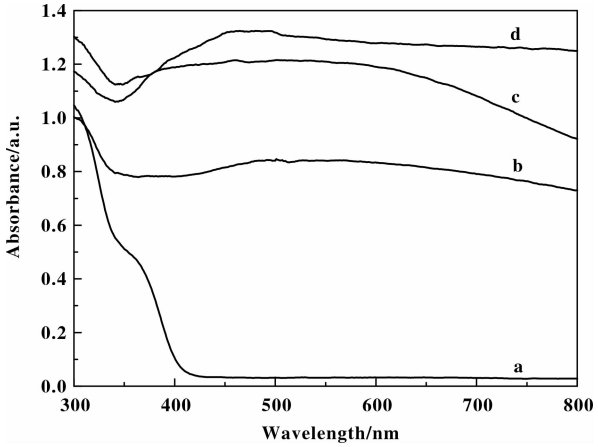


图 7 样品的紫外可见漫反射图

Fig. 7 UV-vis diffuse reflectance spectra of the samples

a. $K_4Nb_6O_{17}$; b. B-$K_4Nb_6O_{17}$/Ag@ AgBr;
c. H-$K_4Nb_6O_{17}$/Ag@ AgBr; d. D-$K_4Nb_6O_{17}$/Ag@ AgBr

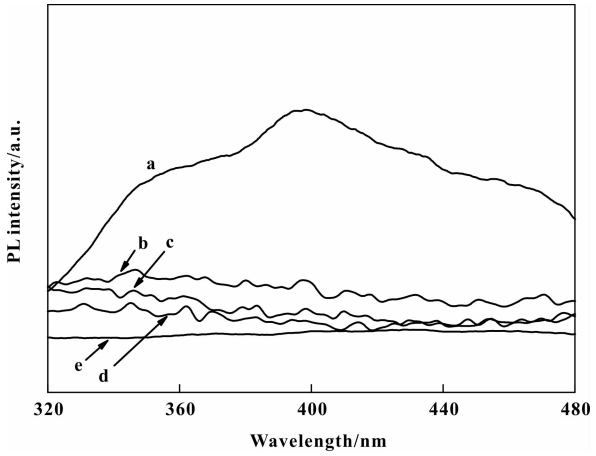


图 8 样品的荧光光谱图

Fig. 8 Fluorescence spectra of the samples

a. $K_4Nb_6O_{17}$; b. B-$K_4Nb_6O_{17}$/Ag@ AgBr; c. H-$K_4Nb_6O_{17}$/Ag@ AgBr; d. D-$K_4Nb_6O_{17}$/Ag@ AgBr; e. Ag@ AgBr

以及贵金属 Ag^0 纳米粒子的等离子体共振效应，样品对可见光的吸收响应明显增强，光谱响应范围拓展至 800 nm. 这也是插层复合光催化剂 $K_4Nb_6O_{17}$/Ag@ AgBr 在可见光下具有较高光催化降解性能的主要原因. 曲线 c 和曲线 d 分别为 H-$K_4Nb_6O_{17}$/Ag@ AgBr 和 D-$K_4Nb_6O_{17}$/Ag@ AgBr 光催化剂的吸收图，可以看出，经 1,6 己二胺和十二胺柱撑的 $K_4Nb_6O_{17}$/Ag@ AgBr 光催化剂在可见光范围内(400 ~ 800 nm)具有更高的可见光响应，主要是由于这两种有机胺分子链较长，在有机胺柱撑后使得更多的 Ag@ AgBr 纳米颗粒插层进入铌酸钾层间，因此可见光响应高于正丁胺插层的 $K_4Nb_6O_{17}$/Ag@ AgBr.

图 8 为催化剂样品的荧光发射光谱图，荧光激发波长为 240 nm. 曲线 a 和曲线 e 分别为本体铌酸钾和 Ag@ AgBr 单体在 320 ~ 480 nm 范围内的荧光发射光谱图，由图可知，3 种插层复合光催化剂的荧光发射强度明显低于本体铌酸钾，主要是因为本体 $K_4Nb_6O_{17}$ 和 Ag@ AgBr 复合后两者的能级匹配作用促进了光生载流子的分离，有效抑制了光生电子空穴的复合，使它们的荧光发射强度降低. 此外，由于铌酸钾层间 AgBr 表面 Ag^0 纳米粒子的存在，光生电子能够迅速转移到金属银的表面，抑制光生电子空穴的复合，从而使复合光催化剂的光催化量子产率和光催化降解活性得到提高.

2.2 光催化活性

样品在可见光下降解亚甲基蓝的催化活性对比图如图 9 所示，由图可知，在可见光下本体

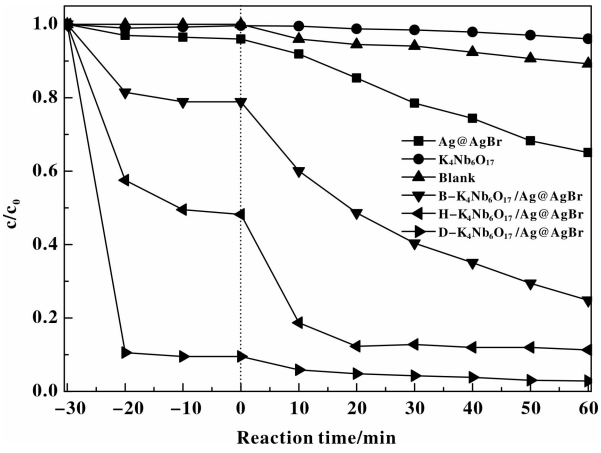


图 9 光催化剂在可见光下降解亚甲基蓝的催化活性对比图

Fig. 9 Comparison of photocatalytic activities of the photocatalysts for the degradation of MB

$K_4Nb_6O_{17}$ 对亚甲基蓝几乎无降解活性，且亚甲基蓝染料在可见光下的自降解程度也很小. 基于 Ag^0 纳米粒子的等离子体共振作用和窄带隙 AgBr 高效的可见光吸收响应，3 种插层复合光催化剂在可见光下对亚甲基蓝均有较高的光催化活性，且降解活性均高于单体 Ag@ AgBr. 从图 9 可以看出，1,6-己二胺和十二胺柱撑的 $K_4Nb_6O_{17}$/Ag@ AgBr 两种光催化剂对亚甲基蓝的移除是吸附和光催化降解共同作用的结果，其中十二胺柱撑的 $K_4Nb_6O_{17}$/Ag@ AgBr 光催化剂对亚甲基蓝具有更好的去除能力，在 30 min 内对亚甲基蓝的吸附率高达 89%，光照 20 min 时光催化剂对亚甲基蓝的去除率达 95.3%.

在相同条件下，对比插层前后不同产物对甲基橙的可见光降解性能. 由图 10 可知，$K_4Nb_6O_{17}$ 在可见光下对甲基橙无降解活性，且在可见光下甲基橙不存在自降解. 经插层改性后，3 种插层复合物对甲基橙的降解活性均高于单体 Ag@ AgBr，经十二胺柱撑的复合光催化剂 D-$K_4Nb_6O_{17}$/Ag@ AgBr 未表现出更好的降解活性，相反经 1,6-己二胺和正丁胺柱撑的催化剂 H-$K_4Nb_6O_{17}$/Ag@ AgBr 和 D-$K_4Nb_6O_{17}$/Ag@ AgBr 对甲基橙有更好的移除能力，在可见光照射下 60 min 内对甲基橙的降解率分别为 62.4% 和 72.7%.

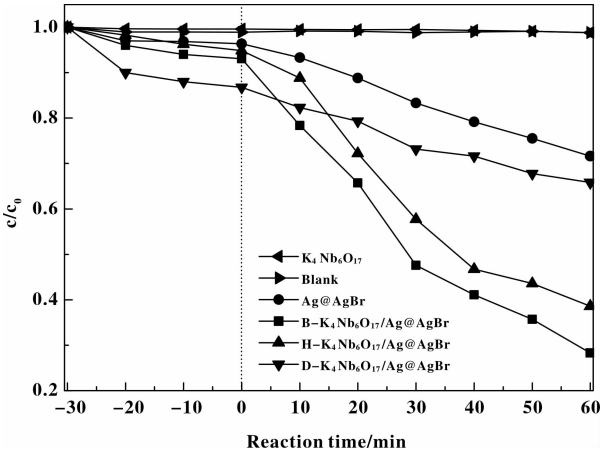


图 10 光催化剂在可见光下降解甲基橙的催化活性对比图

Fig. 10 Comparison of photocatalytic activities of the photocatalysts for the degradation of MO

在相同条件下，插层复合物对苯酚的降解实验（图 11）说明，1,6-己二胺柱撑的 $K_4Nb_6O_{17}$/Ag@ AgBr 光催化剂在可见光下对苯酚的降解效果最好，60 min 内对苯酚降解率达 41%，其次为正丁胺柱撑的插层复合光催化剂和十二胺柱撑的复合催化剂. 结合不同插层复合光催化剂对亚甲基蓝、甲基橙和苯酚的降解活性图可以看出，在相同条件下，不同层间距的插层复合光催化剂对相同有机污染物的降解速率不同，主要是由于不同复合催化剂对污染物分子的选择性不同造成的；此外，相同催化剂对 3 种不同有机污染物的光催化降解速率不同，复合光催化剂对亚甲基蓝的移除效果较甲基橙和苯酚好，主要是由以上 3 种有机污染物的分子结构不同造成的. 亚甲基蓝中的发色基团苯胺基、$=S^+-$ 容易受到外界因素破坏而直接褪色，而甲基橙中的酸性偶氮结构以及中碱性醌式结构都比较稳定，降解褪色需要更多的能量，此外，有研究表明[30]苯酚在光催化降解过程中 · OH 等自由基与苯酚反应，首先经历苯氧自由基中间体，生成邻苯二酚和对苯二酚中间产物，并进一步氧化为苯醌，再解环成有机酸，最终转化为 CO_2 和 H_2O，该过程需要的能量更多，因此催化剂对于甲基橙和苯酚的降解效果低于亚甲基蓝.

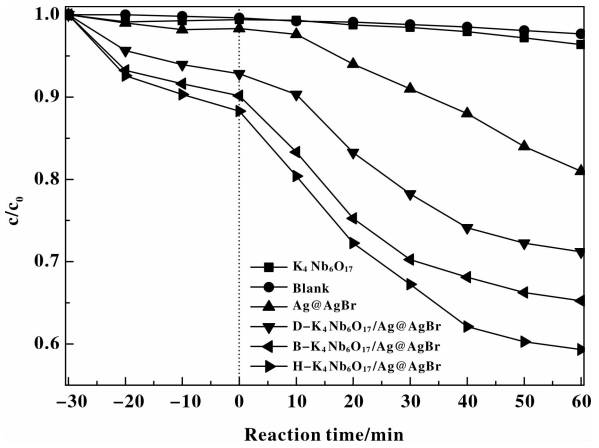


图 11 光催化剂在可见光下降解苯酚的催化活性对比图

Fig. 11 Comparison of photocatalytic activities of the photocatalysts for the degradation of phenol

2.3 光催化剂稳定性

我们对正丁胺柱撑的 Ag@ AgBr 插层 $K_4Nb_6O_{17}$（B-$K_4Nb_6O_{17}$/Ag@ AgBr）光催化剂的稳定性进行了考察，降解染料浓度为 10 mg/L 的甲基橙溶液. 实验结果如图 12A 所示，结果表明，由于循环实验过程中光催化剂的部分损失，光催化剂 B-$K_4Nb_6O_{17}$/Ag@ AgBr 循环使用 5 次后对甲基橙的降解率从 72.5% 降低到了 67.7%，保持了较好的稳定性. 从图 12B 可以看出，催化剂重复使用 5 次后，$K_4Nb_6O_{17}$ 特征峰 040 晶面以及 AgBr 的各特征峰均没有发生明显的变化，Ag^0 的衍射峰强度略有增强，以上结果说明该催化剂具有较强的光催化稳定性.

3 光催化机理

为了说明 $K_4Nb_6O_{17}$/Ag@ AgBr 等离子体光催化剂在可见光下的降解机理和电荷转移情况，我们提出了其可见光降解机理，图 13 为插层复合催化剂的可见光降解机理图，$K_4Nb_6O_{17}$ 的价带和导带能级分别由 O 原子的 2P 轨道和 Nb 原子的 4d 轨道决定[31]，据报道 O 原子的 2P 轨道能级位置在 3.0 eV[32]，由于 $K_4Nb_6O_{17}$ 禁带宽度为 3.1 eV，因此可以计算出其导带位置在−0.1 eV. AgBr的导带和价

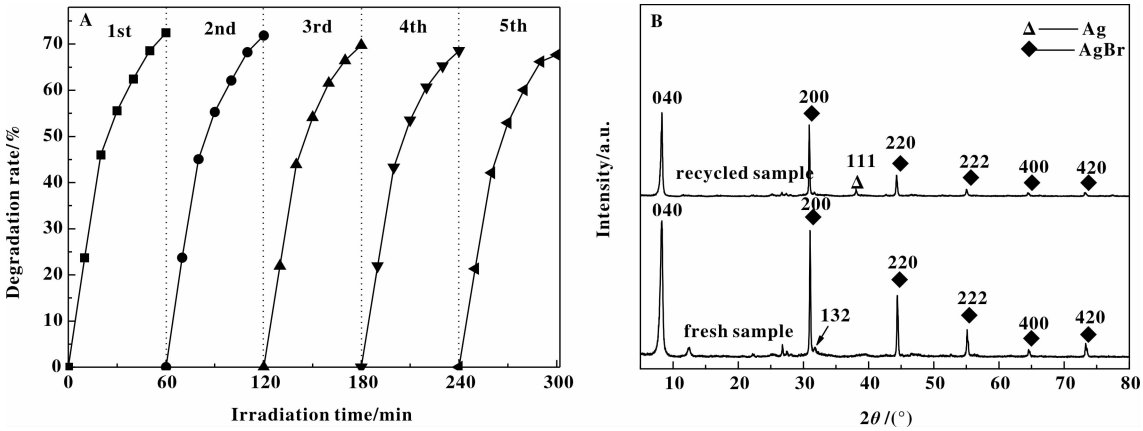


图 12（A）B-$K_4Nb_6O_{17}$/Ag@ AgBr 光催化剂降解循环实验，（B）催化剂降解前后 XRD 图

Fig. 12 (A) Repeated degradation of B-$K_4Nb_6O_{17}$/Ag@ AgBr, (B) XRD patterns of the samples before and after the recycled experiment

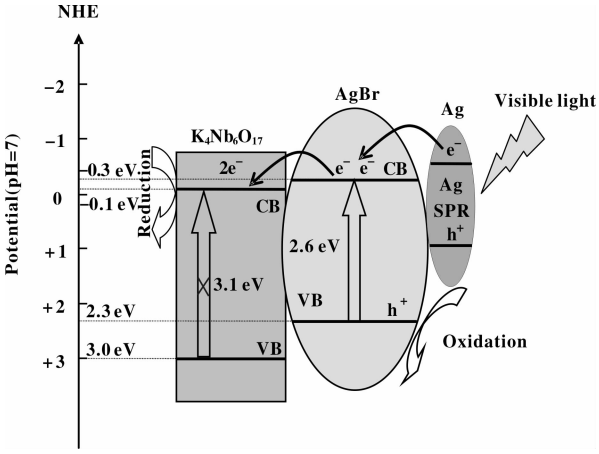


图 13 催化剂的电荷转移机理图

Fig. 13 Schematic diagram for the charge separation mechanism

带能级位置[33]如图所示. 由于 Ag 纳米粒子的等离子体共振效应和 AgBr 自身的可见光响应，在可见光照射下，两者均能被激发并产生光生电子-空穴对，由于能级匹配作用，光生电子迅速传递到铌酸钾导带并与吸附在催化剂表面的氧气发生还原反应生成具有强氧化性的 $O_2 \cdot^-$[33]，同时遗留在 Ag 纳米粒子表面的空穴和 AgBr 价带上的空穴与吸附在催化剂表面的 H_2O 分子发生氧化作用，生成具有强氧化性的 ·OH 羟基自由基，这些强氧化性的自由基进而氧化有机污染物并使其降解. 与此同时光生空穴还能氧化 Br^- 为 Br^0，参与污染物的光催化降解反应而自身被还原为 Br^-，从而保证了体系的稳定性.

4 结论

在微波辅助条件下采用离子交换和光致还原的方法制备了具有等离子体共振效应的 Ag@ AgBr 插层 $K_4Nb_6O_{17}$ 光催化剂. 结果表明，基于铌酸钾层间距的变化，具有等离子体共振效应的 Ag@ AgBr 纳米颗粒的形貌、尺寸在本体 $K_4Nb_6O_{17}$ 的层间得到了调控，D-$K_4Nb_6O_{17}$/Ag@ AgBr 和 H-$K_4Nb_6O_{17}$/Ag@ AgBr 两种催化剂层间 Ag@ AgBr 纳米粒子分散性好，且粒径均匀；Ag^0 纳米粒子的等离子体共振效应以及 AgBr 的可见光吸收响应极大提高了插层复合光催化剂对可见光的响应范围；光催化降解实验说明 3 种插层复合光催化剂对亚甲基蓝具有良好的移除效果，对甲基橙和苯酚也具有一定的移除能力.

参考文献：

[1] Xie Yan-zhao(谢艳招), Wu Song-hui(吴松辉), Zhao Lin(赵 林), *et al*. 在 Pt /TiO_2 上光催化降解污水中的对氟苯甲酸[J]. *J Mol Catal* (*China*)(分子催化), 2012, **26**(5): 449-455.

[2] Cai Li(蔡 莉), Zhang Mei(张 姝). 尿素为氮源 N-TiO_2 的制备、表征及光催化性能[J]. *J Mol Catal* (*China*)(分子催化), 2012, **26**(2): 184-191.

[3] Cai Li(蔡 莉), Zhang Mei(张 姝), Yang Fei(杨 飞), *et al*. 树叶为模板制备网状 TiO_2 和 Fe_x/ TiO_2 及光催化活性研究[J]. *J Mol Catal* (*China*)(分子催化), 2012, **26**(4): 347-355.

[4] Yin Bo(因 博), Long Dong-hui(龙东辉), Xu Wei(徐伟), *et al*. 板式纳米碳纤维负载二氧化钛光催化复合材料的制备及降解甲基橙的研究[J]. *J Mol Catal* (*China*)(分子催化), 2012, **26**(5): 442-448.

[5] Zhou Peng(周 鹏), Zhao Cheng-jian(赵成坚), Dong Wen-ping(董文平), *et al*. 高分子修饰 Pt/ZnS-CdS/SiO_2 催化剂表面官能团调变与光催化制氢活性关系

的研究[J]. *J Mol Catal*(*China*)(分子催化), 2012, **26**(3): 265-275.

[6] Li Fen-fen(李芬芬), Wang Zheng(王 征), Yang Cheng(杨 成), *et al.* Preparation of Cu/S- TiO_2 photocatalysts and their catalytic activities under visible light [J]. *J Mol Catal*(*China*)(分子催化), 2012, **26**(2): 174-183.

[7] Zhang Wen-zhi(张文治), Zhang Xiu-li(张秀丽), Li Li(李 莉), CTAB 作用下纳米复合材料 ZnO- TiO_2 制备与多模式光催化降解罗丹明 B[J]. *J Mol Catal*(*China*)(分子催化), 2013, **27**(5): 474-482.

[8] He Xue-zhi(贺学智), Li Bing-jie(李炳杰), Wu Zhi-jian(吴志坚), *et al.* 层状双金属氢氧化物 Zn(Cu)/Al-LDHs 的制备及其光催化还原二氧化碳的研究[J]. *J Mol Catal*(*China*)(分子催化), 2013, **27**(1): 70-75.

[9] Li Xin-yu(李新玉), Fang Yan-fen(方艳芬), Xiong Shi-wei(熊世威), *et al.* 不同溴源制备铁掺杂 BiOBr 及其可见光光催化活性研究[J]. *J Mol Catal*(*China*)(分子催化), 2013, **27**(6): 575-584.

[10] Sun Jing(孙 婧), Jiang Wen-jian(蒋文建), Zhang Gui-qin(张桂琴), Bi Xian-jun(毕先钧). 微波助离子液体中锌和氮共掺杂 TiO_2 催化剂的制备及微波强化光催化活性[J]. *J Mol Catal*(*China*)(分子催化), 2013, 27(6): 566-574.

[11] Zhu Li-xiao(朱力校), Zhao Zhi-huan(赵志换), Yue Xue-yong(岳学勇), *et al.* 一步法制备银-硫化银负载多孔 TiO_2 及其光催化和抗菌性能[J]. *J Mol Catal*(*China*)(分子催化), 2013, **27**(5): 467-473.

[12] Feng Yu(封 煜), Liu Xin-yong(刘新勇), Jiang Zhi(江 治), *et al.* TiO_2 负载 Pt 对光催化去除低浓度 NO 性能的影响[J]. *J Mol Catal*(*China*)(分子催化), 2013, **27**(1): 76-82.

[13] Li Bo(李 波), Lv Gong-xuan(吕功煊). 不同染料共敏化 TiO_2 可见光分解水产氢性能研究--染料结构相似性与双重促进效应[J]. *J Mol Catal*(*China*)(分子催化), 2013, **27**(2): 181-191.

[14] Peng Shao-qin(彭绍琴), Liu Xiao-yan(刘晓燕), Ding Min(丁 敏), Li Yue-xiang(李越湘). Preparation of CdS-Pt/TiO_2 composite and the properties for splitting sea water into hydrogen under visible light irradiatiobn (复合光催化剂 CdS-Pt/TiO_2 制备及可见光光解海水制氢性能)[J]. *J Mol Catal*(*China*)(分子催化), 2013, **27**(5): 459-466.

[15] An Wei-jia(安伟佳), Cui Wen-quan(崔文权), Liu li(刘 利), *et al.* 卤氧化铋光催化剂的复合改性[J]. *J Mol Catal*(*China*)(分子催化), 2013, **27**(5): 483-492.

[16] Hu Lei(胡 蕾), Ye Zhi-Xiang(叶芝祥), Lu Yuan-gang(卢远刚), Xu Cheng-hua(徐成华). Preparation of $BiVO_4$/TiO_2 composite photocatalyst and the photocatalytic degradation of sodium humate($BiVO_4$/TiO_2 复合光催化剂的制备及可见光降解腐殖酸)[J]. *J Mol Catal*(*China*)(分子催化), 2013, **27**(4): 377-384.

[17] Wu Ji-huai(吴季怀), Lin Yu(林 煜), Huang Miao-liang(黄妙良), *et al.* 层状纳米光催化复合材料 $HNbWO_6$/ Pt 的合成及性质[J]. *Chin J Catal* (催化学报), 2001, **22**(2): 209-211.

[18] Shangguan Wen-feng(上官文峰). 太阳能光解水制氢的研究进展[J]. *Chin J Inorg Chem* (无机化学学报), 2001, **17**(5): 619-626.

[19] Jiang F, Zheng Z, Xu Z Y, *et al.* Preparation and characterization of SiO_2-pillared $H_2Ti_4O_9$ and its photocatalytic activity for methylene blue degradation[J]. *J Hazard Maters*, 2009, **164**: 1250-1256.

[20] Wu J H, Huang Y F, Li T H, *et al.* Synthesis and photocatalytic properties of layered nanocomposite $H_2La_2Ti_3O_{10}/Fe_2O_3$[J]. *Scri Mater*, 2006, **54**(7): 1357-1362.

[21] Cao Y, Bai X F. Progress in research of preparation of loaded nano-CdS and H_2 production by photocatalytic decomposition of water[J]. *Imag Sci Photochem*, 2009, **27**(3): 225-232.

[22] Cui Wen-quan(崔文权), Li Li-ye(李立业), Liu Yan-fei(刘艳飞), *et al.* PbS 插层 $K_2Ti_4O_9$ 催化剂:制备及光催化制氢活性[J]. *Chin J Inorg Chem*(无机化学学报), 2012, **28**(4): 773-778.

[23] Hu Jin-shan(胡金山), Wang Huan(王欢), Liu Li(刘利), *et al.* 高效 Ag@ AgBr 等离子体光催化剂的制备及可见光活性研究[J]. *J Mol Catal* (*China*)(分子催化), 2013, **27**(5): 452-458.

[24] Daniel M C. Gold nanoparticles: assembly, supra-molecular, chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology [J]. *Chem Rev*, 2004, **104**: 293-346.

[25] Burda C, Chen X, Narayanan R, *et al.* Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes [J]. *Chem Rev*, 2005, **105**(4): 1025-1102.

[26] Cui W Q, Wang H, Liang Y H, *et al.* Microwave-assisted synthesis of Ag@ AgBr-intercalated $K_4Nb_6O_{17}$ composite and enhanced photocatalytic degradation of rhodamine B under visible light[J]. *Chem Engin J*, 2013, **230**: 10-18.

[27] Uchida S, Yamamoto Y, Fujishiro Y, *et al.* Intercalation

of titanium oxide in layered $H_2Ti_4O_9$ and $H_4Nb_6O_{17}$ and photocatalytic water cleavage with $H_2Ti_4O_9$/(TiO_2, Pt) and $H_4Nb_6O_{17}$/(TiO_2, Pt) nanocomposites[J]. *J Chem Soc*, *Fara Trans*, 1997, **93**: 3229-3234.

[28] Fan H, Zhu J Y, Sun J C, *et al*. Ag/AgBr/Co-Ni-NO_3 layered double hydroxide nanocomposites with highly adsorptive and photocatalytic properties[J]. *Chem A Euro J*, 2013, **19**: 2523-2530.

[29] Li G, Wang K H, Zhang X, *et al*. Degradation of acid orange 7 using magnetic AgBr under visible light: The roles of oxidizing species[J]. *Chemosp*, 2009, **76**(9): 1185-1191.

[30] Huang Ruo-bin(黄若宾), Li Song(李 松), Hu Jian-she(胡建设), *et al*. 纳米 Fe_2O_3 对甲基橙、亚甲基蓝和罗丹明 B 的光催化降解研究[J]. *J Mater Met*(材料与冶金学报), 2012, **11**(4): 303-307.

[31] Li Q Y, Kaka T, Ye J H. Facile ion-exchanged synthesis of Sn^{2+} incorporated potassium titanate nanoribbons and their visible-light-responded photocatalytic activity[J]. *Inter J Hydro Ener*, 2012, **36**(8): 4716-4723.

[32] Yu He(于 鹤). $SrTiO_3$ 光催化材料光吸收边调控(南京大学博士论文)[D]. 2013.

[33] Ye L Q, Liu J Y, Gong C Q, *et al*. Two different roles of metallic Ag on Ag/Ag*X*/BiO*X* (*X* = Cl, Br) visible light photocatalysts: surface plasmon resonance and Z-Scheme bridge[J]. *ACS Catal*, 2012, **2**: 1677-1683.

Controllable Fabrication of Plasmonic Ag@ AgBr Intercalated $K_4Nb_6O_{17}$ and There Photocatalytic Performance

WANG Huan, LIU Li, HU Jin-shan, CUI Wen-quan, LIANG Ying-hua

(*College of Chemical Engineering*, *Hebei United University*, *Tangshan* 063009, *China*)

Abstract: The Ag@ AgBr intercalated $K_4Nb_6O_{17}$ plasmonic photocatalysts (donated as $K_4Nb_6O_{17}$/Ag@ AgBr) were synthesized via a microwave-assisted ion-exchange and photo-reduction method. Different amines were used in the process of amine pillared $H_4Nb_6O_{17}$ to control the particle size of the Ag@ AgBr that located in the layered $K_4Nb_6O_{17}$. The composites were characterized by using XRD, SEM, EDX, TEM, UV-Vis, and PL methods. The photocatalytic activities of the samples were evaluated by the degradation of methylene blue, methyl orange and phenol. The results show that the as-prepared photocatalysts showed enhanced absorption response in visible light region and good photocatalytic activities for the degradation of targeted pollutants. The dodecylamine pillared $K_4Nb_6O_{17}$/Ag@ AgBr composite photocatalyst showed the highest photocatalytic activity for the degradation of methylene blue.

Key words: Ag@ AgBr; $K_4Nb_6O_{17}$; intercalated; controllable fabrication; photocatalysis