

Ag@AgCl 催化剂的制备及可见光降解三聚氰胺*

胡学锋** 张锐明 秦 伟

(中国科学院烟台海岸带研究所海岸带环境过程重点实验室, 烟台, 264003)

摘 要 在超声波辅助作用下制备了 Ag@AgCl 可见光催化剂, 采用紫外可见分光光度计、扫描电镜(SEM)对该催化剂进行了表征. 该催化剂在可见光区有较强的吸收, 粒径在微米级. 以三聚氰胺为模型化合物测试其可见光催化性能. 研究发现, 该催化剂在可见光照下, 不仅可以使三聚氰胺发生脱氨基反应, 而且能使其环结构破坏, 但却不能催化氰尿酸降解. 通过除氧实验、空穴捕获、顺磁共振等实验测试, 对其可能的催化降解机理进行了探讨.

关键词 Ag@AgCl, 可见光降解, 三聚氰胺.

光化学方法降解有毒有机污染物因其可利用太阳光而受到广泛关注, 是一种最具应用前景的环境技术. 目前已有大量关于光催化降解三嗪类化合物的研究报道, 结果显示, 虽然光催化剂能使三嗪结构外的其它部分矿化生成 CO₂ 等无机离子, 但是三嗪结构却保留下来, 生成不能进一步分解的氰尿酸结构^[1-3]. Serpone 等采用多种方法对 TiO₂ 光催化降解氰尿酸的体系进行检测, 没有发现任何的中间体和矿化产物^[4]. 然而进一步的研究发现, 经氯铂酸^[5]、氟离子^[6]、表面硅烷化等^[7]对 TiO₂ 催化剂表面进行改性, 或者在孟加拉玫瑰红敏化作用下都可以将三嗪结构矿化分解^[7]. 研究者还对三嗪结构降解提出了活性自由基及单线态氧氧化等不同的机理. 最近有研究表明, 表面等离子共振效应能有效利用可见光将染料污染物降解^[8-9], 然而针对三嗪类化合物的光降解情况未见报道.

本文在超声波辅助作用下制备了 Ag@AgCl 粒子, 以三聚氰胺为模型化合物测试其可见光催化性能. 研究发现, 该粒子在可见光照下, 通过激发银纳米粒子的表面等离子共振吸收, 不仅可以使三聚氰胺发生脱氨基反应, 而且能使其环结构破坏. 通过除氧实验、空穴捕获、顺磁共振等实验测试, 对其可能的催化降解机理进行了探讨. 该催化剂显示了表面等离子共振效应在可见光照下降解三嗪环结构的应用前景, 并对制备新型高效的可见光催化剂具有一定的指导意义.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

所用试剂皆为分析纯, 未经进一步处理.

分别配制 0.2 mol·L⁻¹ 的 AgNO₃ 溶液 50 mL, 0.1 mol·L⁻¹ 的 Na₂MoO₄ 溶液 50 mL, 用 NaOH 和 HNO₃ 水溶液调节 pH 值至 8.0. 将两种溶液混合, 搅拌 0.5 h 后, 放入超声仪中超声反应 4 h, 然后用去离子水洗涤, 100 °C 干燥. 在 1:10 (体积比) 的盐酸水溶液 50 mL 中, 将制备的 Ag₂MoO₄ 固体加入, 搅拌 1 h 后, 加入 1 g·L⁻¹ 的十二烷基磺酸钠溶液 50 mL, 超声 0.5 h, 使 Ag₂MoO₄ 与 HCl 充分进行离子交换, 得到 AgCl, 且表面部分 Ag⁺ 被还原, 从而制得 Ag@AgCl 催化剂固体颗粒. 将固体离心, 充分洗涤, 100 °C 干燥, 用于光催化反应.

1.2 催化剂的表征

催化剂的形貌用日立 S3400N 扫描电镜观察, 催化剂紫外可见漫反射光谱在日立 U-3010 紫外可见

2011 年 9 月 21 日收稿.

* 国家自然科学基金项目(41076040, 20807036); 中科院重要方向性项目(KZCX2-YW-JS208); 烟台市科技攻关项目(2010160)资助.

** 通讯联系人, Tel: 0535-2109157; E-mail: xfh@yic.ac.cn

分光光度计上进行检测.

1.3 光催化实验

光源采用 PLS-SXE300UV 氙灯,用 VISREF 和 UVCUT 滤光片使 400—780 nm 的可见光透过,照射到装有反应溶液的 50 mL 圆柱形石英瓶上.所配制的三聚氰胺和氰脲酸反应溶液如无特别说明均为 $10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,加入的 Ag@ AgCl 催化剂为 $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,调节溶液的 pH 值,通过磁子搅拌,使催化剂均匀分散在水溶液中.每隔一定反应时间,取样进行测试.三聚氰胺和氰脲酸的浓度变化通过安捷伦 1200 高效液相色谱进行监测.TOC 变化通过岛津 TOC 5000 总有机碳分析仪测试.羟基自由基检测实验在 Bruker E500 顺磁共振仪上进行.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的形貌

从图 1 的电镜照片可以看出,所制备的催化剂较为均匀,为近球状,但颗粒较大,平均粒径在 $2 \mu\text{m}$ 左右.

2.2 催化剂的紫外可见漫反射吸收光谱

由图 2 可见,所制备的催化剂不仅在紫外区表现出较强的吸收,而且在 400 nm 以上的可见区也有很强的吸收. AgCl 本身不会呈现很强的可见光吸收^[8],然而在超声作用和有机物十二烷基磺酸钠存在下,表面 AgCl 中的 Ag^+ 被还原为 Ag^0 ,还原态的银处于纳米级,因此在可见区表现出表面等离子共振吸收.从而得到表面 AgCl 被还原的 Ag@ AgCl 催化剂.

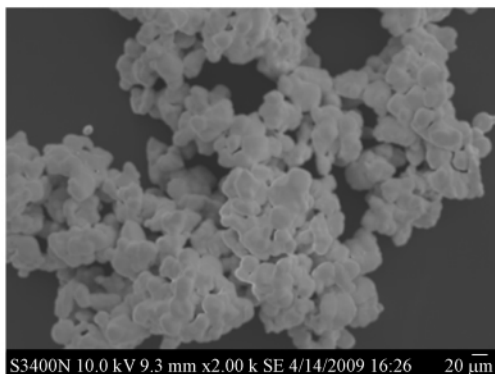


图 1 催化剂的扫描电镜照片

Fig. 1 SEM of the Ag@ AgCl catalyst

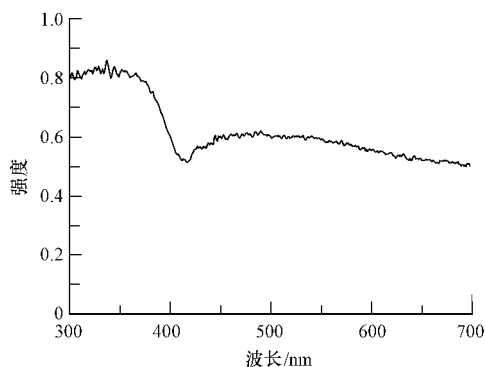


图 2 催化剂的紫外可见漫反射光谱

Fig. 2 UV-Vis diffusion reflection spectrum of the Ag@ AgCl catalyst

2.3 三聚氰胺的可见光降解

在可见光照不加 Ag@ AgCl 催化剂或者在 Ag@ AgCl 催化剂存在的暗反应中,5 h 内都未发现三聚氰胺发生明显的降解.从图 3 可以看出,三聚氰胺在 Ag@ AgCl 催化剂悬浮的水溶液中,在空气氛围下,经可见光照射,5 h 内约有 90% 的三聚氰胺发生降解.而用氮气除氧后,三聚氰胺在 10 h 内也仅有不到 80% 发生降解.在乙二胺四乙酸钠 (Na_2EDTA) 存在下,经过 10 h 的可见光照,三聚氰胺仅减少不到 10%.在可见光照射下,催化剂表面的银纳米粒子产生的表面等离子共振对可见光吸收,激发银纳米粒子,产生电子-空穴对.在没有电子捕获剂的存在下,电子-空穴会发生复合,当电子-空穴复合在反应中占主要地位时,光催化剂的活性就会大大降低.氧气是一种有效的电子捕获剂,能有效地捕获电子,促进电子-空穴的有效分离^[10],因而在空气中三聚氰胺的降解速率要比在氮气氛围下快很多.氧气捕获电子后会形成超氧自由基阴离子 ($\text{O}_2^{\cdot-}$) 以及其它的活性氧类,这些活性氧物种同样可以促进有机物的降解.在除氧条件下,由于催化剂中存在 AgCl,电子可以转移给 AgCl 中的银离子,使电子-空穴有效分离.实验结果表明,三聚氰胺在无氧条件下确实发生了降解.然而在此情况下,没有由氧气生成的各类活性氧物种,空穴将是使三聚氰胺发生氧化降解的活性中心. Na_2EDTA 是一种公认的空穴捕获剂^[11],为了确认空穴

在降解三聚氰胺中的作用. 在反应溶液中加入空穴捕获剂 Na_2EDTA , 可以发现, Na_2EDTA 的加入几乎完全抑制了三聚氰胺的降解, 证明了空穴在氧化降解三聚氰胺过程中的重要作用. 由于 AgCl 粒子表面通常以氯离子为终端原子, 因而表面带负电荷. 当升高反应液的初始 pH 值到 9, 此时三聚氰胺 ($\text{p}K_a = 8$) 表面基本不带电荷^[12], 因而相对于在低 pH 值 (pH 值低于 5 时, 三聚氰胺完全质子化) 时带正电荷的三聚氰胺和催化剂之间的相互作用变弱, 氧化效率降低. 因此, 在 pH 值为 9 时, 三聚氰胺的降解速率要比 pH 值为 3 时慢.

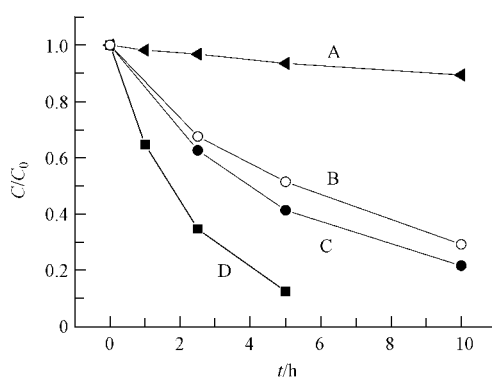


图 3 不同反应条件下, 三聚氰胺在 $\text{Ag}@ \text{AgCl}$ 上的可见光催化降解
(A) 反应溶液中加入 Na_2EDTA , pH 3; (B) pH 9; (C) 氮气除氧, pH 3; (D) pH 3

Fig. 3 Melamine photodegradation under different reaction condition in the presence of $\text{Ag}@ \text{AgCl}$ catalyst
(A) Na_2EDTA , pH 3; (B) pH 9; (C) deaerated, pH 3; (D) pH 3

氰脲酸是三聚氰胺完全脱氨基的产物, 其结构与三聚氰胺类似. 由于三聚氰胺的脱氨基和整个环结构的破坏都会造成其浓度的降低, 在其光降解过程中, 通过 HPLC 观察到了其完全脱氨基产物三聚氰酸的生成, 而且三聚氰酸浓度在 10 h 的反应时间内一直呈上升趋势, 如图 4 所示. 对比实验显示, 在相同反应条件下, $\text{Ag}@ \text{AgCl}$ 催化氰脲酸降解, 经 10 h 反应, 几乎没有发现氰脲酸的浓度降低. 以上实验结果表明, 三聚氰胺在 $\text{Ag}@ \text{AgCl}$ 存在下, 通过可见光照可以有效催化三聚氰胺脱氨基反应, 然后脱氨基产物三聚氰酸不能进一步降解.

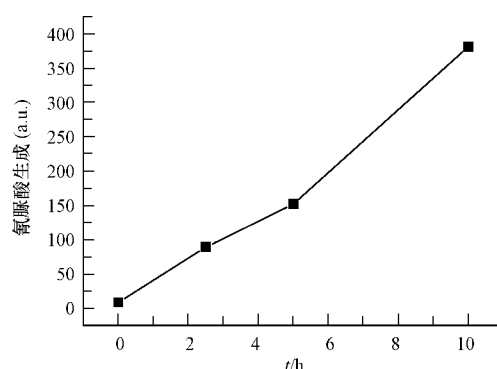


图 4 三聚氰胺在 $\text{Ag}@ \text{AgCl}$ 光催化降解过程中氰脲酸的生成

Fig. 4 Cyanuric acid formation during melamine photodegradation in the presence of $\text{Ag}@ \text{AgCl}$ catalyst

为了弄清在反应过程中, 除了脱氨基反应造成三聚氰胺浓度降低外, 是否有由于三聚氰胺开环引起的降解, 对反应过程中溶液的 TOC 变化进行监测, 结果如图 5 所示. 三聚氰胺在光反应过程中 TOC 有约 30% 左右的下降, 而氰脲酸的 TOC 未见明显变化. 而且在 10 h 后, 随着溶液中三聚氰胺浓度降低, TOC 减少也变得不明显. 说明只有在氨基存在时, 通过氨基与 $\text{Ag}@ \text{AgCl}$ 表面的相互作用, 才能有效利用催化剂产生的氧化物种, 使其发生开环降解.

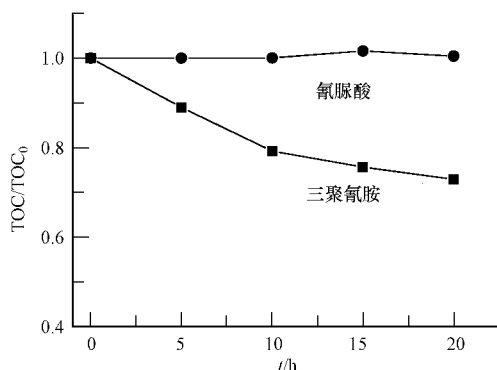


图5 三聚氰胺和氰脲酸在 Ag@ AgCl 光催化反应过程中 TOC 变化
(三聚氰胺和氰脲酸浓度均为 $2.5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 加入的 Ag@ AgCl 催化剂为 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)

Fig.5 TOC changes of melamine and cyanuric acid in the Ag@ AgCl-catalyzed photoreaction:

(Melamine and cyanuric acid concentration: $5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, Ag@ AgCl: $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)

2.4 降解机理

由于三聚氰胺分子有 3 个自由氨基和 3 个氮原子,它们都对银有很强的配位作用^[13],因而可以保证可见光激发催化剂产生的活性氧化物种能有效地作用于三聚氰胺.由可见光激发 Ag@ AgCl 产生的空穴,一方面可以直接氧化三聚氰胺分子,另一方面也可能氧化表面的氯离子生成氯原子,氯原子也是强氧化剂,可以将有机物分子氧化.再者,氧气的存在可以产生一系列的活性氧化物种,空穴也是潜在的羟基自由基生成者.然而实验结果表明,无氧条件下,虽然比在氧气存在下降解速率慢,但仍能使三聚氰胺通过可见光催化发生降解,说明氧气的存在有助于三聚氰胺的光催化降解,但不起决定性作用.而且,采用 532 nm 激光激发催化剂,DMPO 捕获羟基自由基的方法,通过顺磁共振检测反应过程中是否有羟基自由基生成,未检测到信号.因此,三聚氰胺氧化反应可能是通过空穴直接氧化或者通过氯原子间接氧化进行的.采用 EDTA 捕获空穴几乎完全抑制三聚氰胺降解也证实了这一点.

3 结论

在超声辅助下制备了 AgCl 粒子,并用有机物将其表面部分银离子还原为银纳米粒子.由于银纳米粒子的等离子共振效应,Ag@ AgCl 催化剂吸收可见光,引发电子-空穴分离.有效分离的空穴可以将三聚氰胺氧化脱氨基并使其整个共轭环破坏,使其水溶液 TOC 降低.而氰脲酸却由于缺少配位氨基,不能很好地与催化剂进行配位,因而不能光降解.此研究表明,针对不同取代基的三嗪类化合物,在相同催化剂催化下可能会表现出不同的催化效果,这对今后设计新型高效的三嗪类污染物光降解催化剂有一定的指导作用.

参 考 文 献

- [1] Hu C, Yu J C, Hao Z P, et al. Photocatalytic degradation of triazine-containing azo dyes in aqueous TiO₂ suspension [J]. Appl Catal B: Environ, 2003, 42(1): 47-55
- [2] Vulliet E, Emmelin C, Chovelon J M, et al. Photocatalytic degradation of sulfonylurea herbicides in aqueous TiO₂ [J]. Appl Catal B: Environ, 2002, 38(2): 127-137
- [3] 赵丹, 孙春燕, 陈春城, 等. 新型污染物多溴联苯醚和氰脲酸的光化学降解 [J]. 化学进展, 2009, 21(2/3): 400-405
- [4] Watanabe N, Horikoshi S, Hidaka H, et al. On the recalcitrant nature of the triazinic ring species, cyanuric acid, to degradation in Fenton solutions and in UV-illuminated TiO₂ (naked) and fluorinated TiO₂ aqueous dispersions [J]. Photochem Photobiol A: Chem, 2005, 174(1): 229-238
- [5] Macyk W, Burgeth G, Kisch H. Photoelectrochemical properties of platinum (IV) chloride surface modified TiO₂ [J]. Photochem Photobiol Sci, 2003, 2(3): 322-328
- [6] Oh Y C, Jenks W S J. Photocatalytic degradation of a cyanuric acid, a recalcitrant species [J]. Photochem Photobiol A: Chem, 2004, 162(2/3): 323-328
- [7] Janczyk J, Krakowska E, Stochel G, et al. Singlet oxygen photogeneration at surface modified titanium dioxide [J]. J Am Chem Soc,

- 2006 ,128(49) : 15574-15575
- [8] 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 Int Ed* ,2008 ,47: 1-4
- [9] Zhang H , Fan X F , Quan X , et al. Graphene sheets grafted Ag@ AgCl hybrid with enhanced plasmonic photocatalytic activity under visible light [J]. *Environ Sci Technol* ,2011 ,45: 5731-5736
- [10] Hoffmann M R , Martin S T , Choi W , et al. Environmental application of Semiconductor photocatalysis [J]. *Chem Rev* ,1999 95: 69-96
- [11] Seger B , Kamat P V. Fuel cell geared in reverse: photocatalytic hydrogen production using a TiO₂/nafion/Pt membrane assembly with no applied bias [J]. *J Phys Chem C* ,2009 ,113: 18946-18952
- [12] 黄艳红 ,丁健桦 ,邱昌福 ,等. 液相微萃取-高效液相色谱法测定乳制品中的三聚氰胺[J]. *食品科学* 2010 ,31(02) : 161-164
- [13] Koglin E , Kip B J , Meier R J. Adsorption and displacement of melamine at the Ag/electrolyte interface probed by surface-enhanced raman microprobe spectroscopy [J]. *J Phys Chem* ,1996 ,100: 5078-5089

Preparation of Ag@ AgCl and visible light-catalyzed degradation of melamine

HU Xuefeng* ZHANG Ruiming QIN Wei

(Key Laboratory of Coastal Zone Environmental Processes , CAS; Shandong Provincial Key Laboratory of Coastal Zone Environmental Processes ; Yantai Institute of Coastal Zone Research , Chinese Academy of Sciences , Yantai , 264003 , China)

ABSTRACT

Ag@ AgCl was prepared by a supersonic assisted method. UV-Vis spectroscopy and scanning electron microscope were used to analyze the catalyst. The catalyst showed strong absorption in the visible region with diameters around 2 μm. Melamine as a model compound was used to measure the photocatalytic activity of Ag@ AgCl. The results showed that this particle catalyzed not only the deamination but also the ring-open of melamine. ESR , hole capture and deoxygenation experiments were used to investigate the degradation mechanism of melamine.

Keywords: Ag@ AgCl , visible light catalyzed degradation , melamine.