

纳米银-石墨烯复合材料的制备及可见光 光催化性能

许若鹏, 石磊, 黄浪欢, 王亚玲, 谭绍早

(暨南大学, 广东 广州 510632)

摘要:以聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为还原剂及稳定剂,在温控条件(60 °C)下制备了纳米银-石墨烯(Ag-RGO)复合材料。采用 X 射线粉末衍射、透射电镜、紫外-可见吸收光谱、拉曼光谱、光电子能谱、红外光谱等对该复合材料的结构及形貌进行了表征。结果表明,RGO 表面所负载的纳米 Ag 粒子尺寸小,分散性好,与 RGO 结合牢固。以酸性橙 7(AO7)为目标污染物,进行了可见光光催化活性测试。结果显示,样品 0.2Ag-RGO 可在 120 min 内将 AO7 降解完全。活性物种捕获实验揭示 Ag-RGO 对 AO7 的高效降解源自 Ag 纳米粒子的表面等离子共振及 RGO 快速传导电子的协同效应。

关键词:光催化;石墨烯;纳米银;可见光;表面等离子共振

中图分类号:TB333;O643.3

文献标识码:A

文章编号:1002-185X(2017)06-1694-05

近年来,将光催化材料与碳材料相复合,利用后者良好的物理和化学稳定性、大比表面积、特殊的电子传输特性等性能,以提高复合材料光催化活性,发挥二者协同效应的研究逐渐成为热点。碳材料与光催化材料的复合最初是以活性碳、碳纳米纤维为载体,进而以碳纳米管、介孔碳为载体,时至今日,已发展至以石墨烯为载体。石墨烯是近年发展最为迅猛的二维结构材料,具有高达 2630 m²/g 的理论比表面积及高速的电子迁移率,既是高附加值的功能材料,也可成为复合材料的增强体^[1]。在光催化领域,多种光催化材料已被成功地负载到石墨烯上,包括^[2-16]: Ag₃PO₄、Ag/Ag₃PO₄、P25/Ag₃PO₄、TiO₂/Ag₃PO₄、Ag/AgBr/RGO、TiO₂、ZnO、C₃N₄、Ag/AgCl、Ag/AgBr、Ag₂CO₃、Ag₂CO₃/RGO 等。通常认为,石墨烯在光催化复合体系中的作用是快速传导光生电子,从而抑制光生电子及空穴的复合。此外,石墨烯大的比表面积有利于吸附目标污染物,对提高光催化性能也有利。

纳米银具有独特的催化、抗菌、非线性光学及导热导电等特性,在化学催化、表面增强拉曼散射、电化学传感、生物标记及抗菌等方面有着重要用途。自石墨烯问世以来,将石墨烯与纳米银复合在一起以扩展其应用的报道逐年增多,在光催化领域,已报道的就有 Ag/AgCl/石墨烯、Ag/TiO₂/石墨烯等三元体系^[17-19]。然而关于 Ag/石墨烯二元体系的报道仍很少,光催化机理方面亦存在不同看法,如何将 Ag 纳米粒子均匀分散和

可控沉积在石墨烯表面也还有待进一步研究。

本研究在温控条件下,以氧化石墨及硝酸银为原料,以聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为还原剂及稳定剂,成功将氧化石墨及银离子同步还原,制备了纳米银-石墨烯(Ag-RGO)复合材料,并探讨了 Ag-RGO 在可见光下的光催化机理。

1 实验

采用改进的 Hummers 氧化法制备氧化石墨(GO)^[20]。然后将 GO 超声分散在 H₂O 中,形成透明的棕黄色 GO 溶液(0.5 mg/mL)。将 2 g PVP 溶解在上述溶液中,60 °C 水浴下持续磁力搅拌。待 PVP 溶解后,在上述溶液中加入 3 mL 不同浓度的 AgNO₃ 水溶液(0.2、0.4、0.8 mol/L)以调节 Ag 在 RGO 上的负载量,持续搅拌 24 h。最后的产物用去离子水充分洗涤,冷冻干燥后即得 Ag-RGO 复合材料。根据 AgNO₃ 浓度的不同,各试样分别标记为 0.2Ag-RGO、0.4Ag-RGO、0.8Ag-RGO。

采用 MSAL-XD2 型 X 射线粉末衍射仪(Cu K α , $\lambda=0.154\ 056\ \text{nm}$)进行 XRD 分析;采用 Philips Tecnai-10 透射电镜(TEM)观察样品的形貌;采用 CARY5000 型紫外分光光度计进行紫外-吸收光谱测试;采用 EQUINOX55 傅里叶红外光谱仪(FTIR)对样品进行红外光谱分析。采用 Renishaw-2000 型拉曼光谱仪进行拉曼光谱测试。X 射线光电子能谱(XPS)由

收稿日期:2016-05-28

基金项目:国家自然科学基金(51172099,21476052,21271087)

作者简介:许若鹏,男,1990年生,硕士,暨南大学化学系,广东 广州 510632,电话:020-85220223, E-mail: xuruopeng0427@163.com

ESCALAB-250 型光电子能谱仪 (thermo electron corporation)测定。

光催化实验是在悬浮式光催化反应器中进行, 以初始浓度为 20 mg/L 的酸性橙 7(AO7)水溶液为目标污染物, 光催化剂用量 200 mg/L。光催化反应前, AO7 及 Ag-RGO 的混合液先在暗态下磁力搅拌 30 min, 以达到吸附/解吸平衡。然后以 1000 W 氙灯为光源对 AO7 进行光催化降解实验, 以 $\lambda > 420$ nm 的滤光片滤去紫外光, 每隔 10 min 取样一次, 离心后取上清液用 CARY5000 型紫外分光光度计测吸光度变化 (AO7: $\lambda = 485$ nm)。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为 GO 和系列样品的 XRD 图谱。由图可见, GO 在 $2\theta = 10.95^\circ$ 处的尖锐衍射峰对应于晶面间距为 0.8073 nm 的(001)晶面。Ag-RGO 在 $2\theta = 38.1^\circ$ 、 44.3° 、 64.4° 和 77.4° 处 4 个较明显的衍射峰分别对应于 Ag 单质的(111)、(200)、(220)和(311)晶面 [JCPDS Card No. 07-0783]。根据 Scherrer 公式计算纳米 Ag 在 0.2Ag-RGO、0.4Ag-RGO、0.8Ag-RGO 中的晶粒尺寸, 分别为 10.5、10.8 及 13.31 nm。在 Ag-RGO 中, 均未观察到 GO(001)晶面的特征峰, 说明 GO 已被还原。但 XRD 图谱中也未观察到 RGO 的特征峰, 这可能是因为负载了纳米 Ag 后, RGO 片层剥离程度增大, 纳米 Ag 阻止了 RGO 片层的“面-面”有序堆砌, 形成无序堆砌的单层或少层石墨烯的缘故。

2.2 形貌和结构分析

图 2a 是经 Hummers 氧化法制得的 GO 的 TEM 照片。由图可见, GO 具有平面的二维结构, 层数较多。图 2b 是 0.2Ag-RGO 的 TEM 照片。由图可见, RGO 片层剥离程度增大, Ag 纳米颗粒均匀负载在 RGO 片层上, 分散性很好, 无团聚现象。随着 AgNO_3 溶液浓度的提高(图 2c), Ag 纳米粒子覆盖密度及粒径均有所

增加, 说明通过调节 AgNO_3 溶液的浓度, 可有序控制 Ag 在 RGO 表面的负载密度。图 2d 则是 0.2Ag-RGO 的 HRTEM 照片。由图可见, Ag 纳米颗粒为球形, 粒径约 10 nm, 由数个小晶粒组成, 晶格像中周期为 0.23 nm 的晶格条纹对应于 Ag 的(111)晶面。TEM 观察结果表明, Ag 颗粒与 RGO 紧密结合在一起, 这有利于光生电子的传递, 从而提高复合材料的光催化活性。

图 3 为 GO 和 0.2Ag-RGO 样品的 FT-IR 谱图。GO 在 1622 cm^{-1} 处的吸收峰为碳骨架伸缩振动峰, 在 1721 、 1407 、 1223 、 1048 cm^{-1} 处的吸收峰分别为 C=O、C-OH、C-O-C、C-OH 的伸缩振动峰。经 PVP 还原后, 0.2Ag-RGO 在 1721 cm^{-1} 处羧基 C=O 的伸缩振动峰消失, 而对应于 C-OH、C-O-C、C-OH 的吸收峰也明显减弱, 说明 GO 上的含氧基团可被 PVP 不同程度地还原。

图 4 为 GO 和 0.2Ag-RGO 样品的拉曼图谱。0.2Ag-RGO 中 D 峰和 G 峰的强度分别大约是 GO 的 2 倍, 说明纳米 Ag 对拉曼信号有明显增强效果。GO 的 I_D/I_G 值为 0.82, 负载纳米 Ag 后, I_D/I_G 为 0.99。 I_D/I_G 值的增加是因为 GO 上的含氧基团在还原过程中被部分去除, G 带框架重新组建。但由于重建的 G 带框架尺寸小于

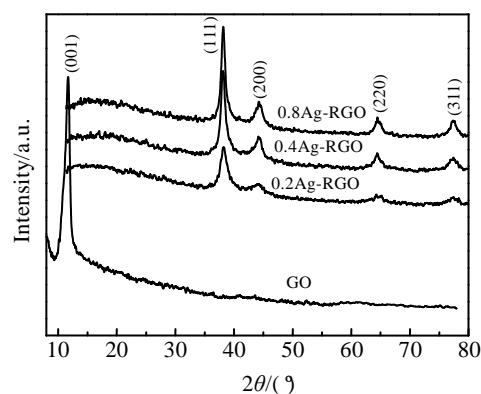


图 1 GO 和系列 Ag-RGO 复合材料的 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of GO, 0.2Ag-RGO, 0.4Ag-RGO and 0.8Ag-RGO

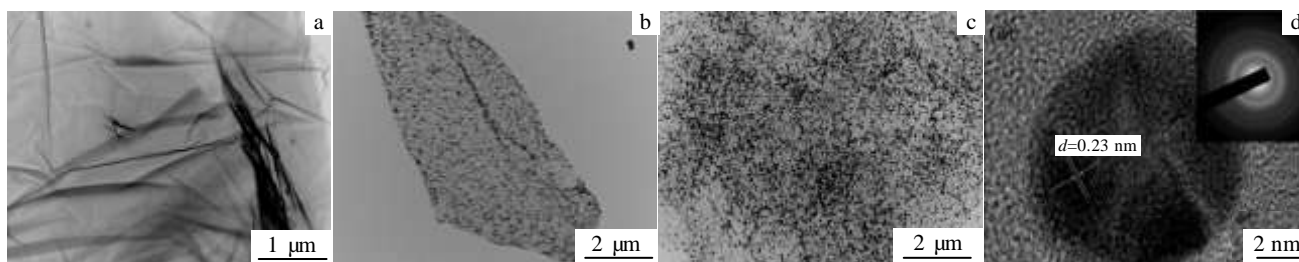


图 2 GO 和系列 Ag-RGO 的 TEM 及 HRTEM 照片

Fig.2 TEM images of GO (a), 0.2Ag-RGO (b), and 0.8Ag-RGO (c); HRTEM image of 0.2Ag-RGO (d)

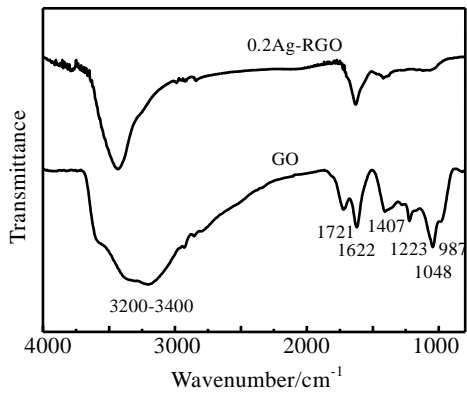


图 3 GO 和 0.2Ag-RGO 的红外光谱
Fig.3 IR spectra of GO and 0.2Ag-RGO

原有框架, 从而导致 I_D/I_G 值的增加^[21]。 I_D/I_G 值的增加, 还说明还原后的 RGO 具有较多的缺陷, 这些缺陷可为纳米 Ag 的生长提供活性位点。

图 5 a 为 0.2Ag-RGO 中 Ag 的 XPS 图谱。由 2 个结合能分别为 374.1 及 368.2 eV 的肩峰组成, 分别对应于 Ag 3d_{3/2} 及 Ag 3d_{5/2} 的光电子峰。由 0.2Ag-RGO 中 C 1s 的 XPS 图谱(图 5b)可拟合出 3 种 C 信号: C-C (284.8 eV), C-OH (286.0 eV), C=O (287.3 eV)。C=O 及 C-OH 2 峰强度均很低, 说明含氧官能团数量大大减少。0.2Ag-RGO 中, 根据 O 1s 和 C 1s 峰面积计算出的 C/O 元素比为 5, 与文献[22]中采用化学还原法制备的 RGO 的相近。作为一种易溶于水的高分子聚合物, PVP 曾被报道可用作还原剂制备纳米银^[23,24]。本研究 XPS 结果则表明, 除了 Ag⁺, GO 亦可被 PVP 同步还原。

2.3 Ag-RGO 在可见光下降解 AO7 的机理

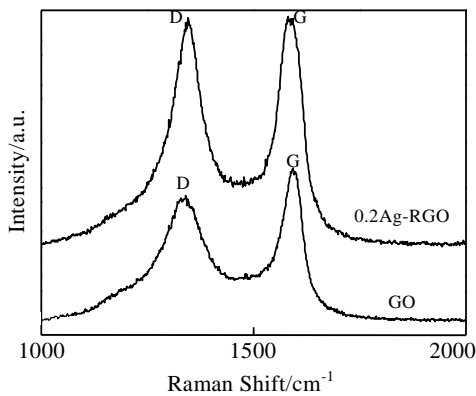


图 4 GO 和 0.2Ag-RGO 的拉曼图谱
Fig.4 Raman spectra of GO and 0.2Ag-RGO

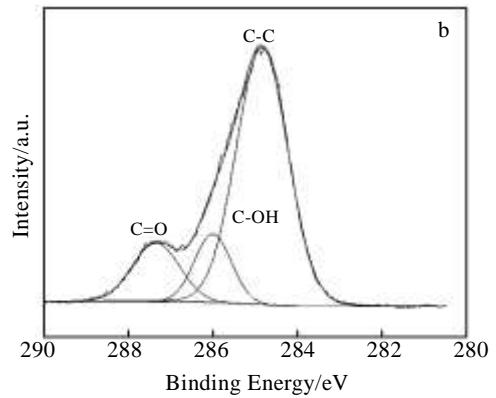
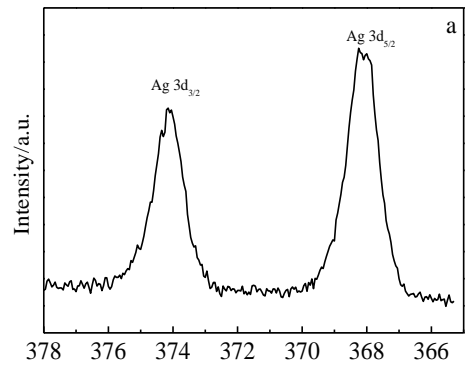


图 5 0.2Ag-RGO 的 XPS 图谱

Fig.5 XPS spectra of Ag 3d (a) and C 1s (b) in 0.2Ag-RGO

图 6 为系列样品在可见光下降解 AO7 的实验结果。空白实验表明, 仅有光照无催化剂或仅有催化剂无光照条件下, AO7 的浓度几乎没有变化。只有光照及催化剂同时存在时 AO7 浓度才有明显下降, 说明 AO7 浓度下降主要是由光催化作用造成的。由图可见, 光催化反应进行到 120 min 时, 作为对比样的 P25 对 AO7 的降解率仅为 34.3%, 而 0.2Ag-RGO 对 AO7 的降解率则达到了 98.0%。Ag 的负载量不同, 对样品光催化活性有一定影响, 0.4Ag-RGO 和 0.2Ag-RGO 的光催化活性差别不大。但 0.8Ag-RGO 在 120 min 时对 AO7 的降解率则只有 65.2%。显然, 随着 Ag 负载量的增多, 复合材料光催化活性减弱。

关于贵金属 (Au、Ag、Pt) 与碳材料的复合材料光催化降解有机污染物的机理目前仍存在争议。如 Wang 等^[25]报道了一种具有高可见光催化活性的 Ag/C 核壳结构, 认为其对污染物的降解是源于表面等离子共振效应, 即 Ag 纳米粒子由于表面等离子共振激发产生电子-空穴对, 电子迅速由 Ag 传递到 C 壳从而实现光生电子和空穴的有效分离, 电子和空穴分别与表面吸附物反应

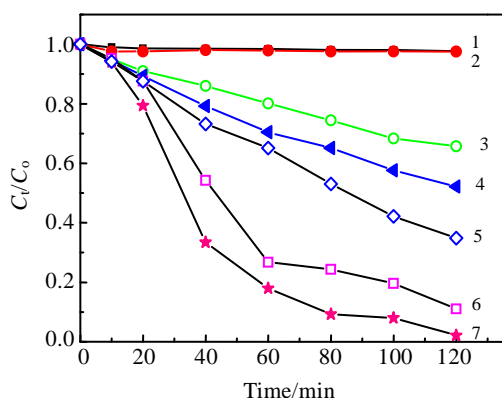


图 6 可见光下系列样品光催化降解 AO7 的降解曲线

Fig.6 Photocatalytic degradation of AO7 under visible light irradiation (1-without photocatalyst; 2-in the dark; 3-P-25; 4-Ag-MWCNTs; 5-0.8Ag-RGO; 6-0.4Ag-RGO; 7-0.2Ag-RGO)

生成不同的活性物种并降解染料分子。Yan 等^[26]则报道了 Ag/碳纳米管在可见光下对罗丹明 B(RhB)的降解,认为是基于染料敏化机理,即在可见光照射下, RhB 被激发成 RhB*, 电子由 RhB*瞬间传递到碳纳米管,并转移至贵金属颗粒上,然后与溶解在水中的 O₂反应生成 O₂⁻、-OH 等活性基团,染料分子最终被这些活性基团所分解。

为揭示 Ag-RGO 的高光催化活性起源,本研究设计了自由基和空穴捕获实验来揭示可能的反应机制。分别在 AO7 水溶液中加入空穴捕获剂甲酸和自由基捕获剂叔丁醇。如图 7 所示,加入甲酸后, AO7 的光催化降解明显被抑制,而加入叔丁醇后, AO7 的光催化降解只是

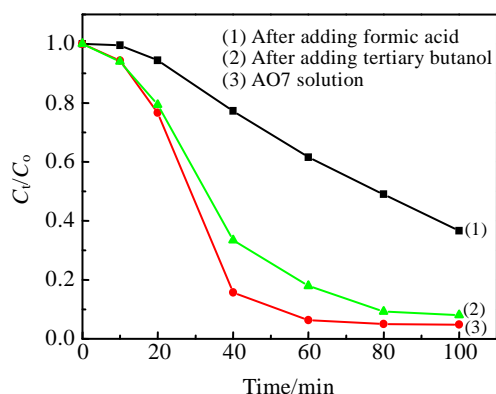


图 7 加入甲酸和叔丁醇后 0.2Ag-RGO 对 AO7 的可见光光催化降解曲线

Fig.7 Photocatalytic degradation of AO7 by 0.2Ag-RGO under visible light irradiation

稍微被抑制。从上述实验现象可推断空穴氧化对 AO7 的可见光降解有着十分重要的作用。因染料敏化过程并无空穴生成,故可以证明 Ag 纳米粒子在可见光下的表面等离子共振效应是 Ag-RGO 获得高光催化活性的重要原因。此外,为证明 RGO 的作用,采用同样方法合成了 0.2Ag-MWCNT(多壁碳纳米管),相同条件下,其 120 min 时对 AO7 的降解率为 47.9 % (见图 6),明显低于系列 Ag-RGO 试样。相比 MWCNT, RGO 可以更有效地传递光生电子,说明 RGO 与 Ag 纳米颗粒间的界面作用对提高 Ag-RGO 的光催化活性亦起到了十分关键的作用。光催化降解实验结果说明: Ag-RGO 的光催化活性源于 Ag 纳米颗粒的等离子体共振与 RGO 的电子快速传导作用的协同效应。

3 结 论

1) 石墨烯表面所负载的 Ag 纳米粒子尺寸小,分散性好。Ag-RGO 具有良好的可见光光催化活性,优于标样 P25 及对标样 Ag-MWCNT。

2) Ag-RGO 的高光催化活性主要源自光生空穴的直接氧化,表明 Ag-RGO 在可见光下对有机污染物的降解机理是基于 Ag 纳米粒子在可见光下的表面等离子共振效应, RGO 则起到了快速传导等离子共振激发电子的协同作用。

参考文献 References

- [1] Geim A K, Novoselov K S. *Nature Materials*[J], 2007, 6: 183
- [2] Xiang Q, Lang D, Shen T *et al. Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2015, 162: 196
- [3] Yang X, Cui H, Li Y *et al. ACS Catalysis*[J], 2013, 3(3): 363
- [4] Jiang B, Wang Y, Wang J Q *et al. Chem Cat Chem*[J], 2013, 5(6): 1359
- [5] Yang X, Qin J, Jiang Y *et al. Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2015, 166: 231
- [6] Chen G, Sun M, Wei Q *et al. Journal of Hazardous Materials*[J], 2013, 244: 86
- [7] Yang X, Qin J, Jiang Y *et al. RSC Advances*[J], 2014, 4(36): 18627
- [8] Liang Q, Shi Y, Ma W *et al. Physical Chemistry Chemical Physics*[J], 2012, 14(45): 15 657
- [9] Cui H, Yang X, Gao Q *et al. Materials Letters*[J], 2013, 93: 28
- [10] Liu L, Liu J, Sun D D. *Catalysis Science & Technology*[J], 2012, 2(12): 2525
- [11] Chen G, Li F, Huang Z *et al. Catalysis Communications*[J], 2015, 59: 140
- [12] Wang J, An C, Liu J *et al. Journal of Materials Chemistry*

- A[J], 2013, 1(8): 2827
- [13] Wang Y, Sun L, Fugetsu B. *J Mater Chem A*[J], 2013, 1(40): 12 536
- [14] Dong C, Wu K L, Wei X W *et al. Cryst Eng Comm*[J], 2014, 16(4): 730
- [15] Dai G, Liu S, Liang Y *et al. RSC Advances*[J], 2014, 4(65): 34 226
- [16] Yang X, Qin J, Li Y *et al. Journal of Hazardous Materials*[J], 2013, 261: 342
- [17] Yu H J, Miller C J, Ikeda-Ohno A *et al. Catal Today*[J], 2014, 224: 122
- [18] Min Y L, He G Q, Xu Q J *et al. J Mater Chem*[J], 2014, 2: 1294
- [19] Wen Yanyuan, Ding Hanming, Shan Yongkui. *Nanoscale*[J], 2011, 3: 4411
- [20] Kudin K N, Ozbas B, Schniepp H C *et al. Nano Letters*[J], 2008, 8(1): 36
- [21] Tang X Z, Cao Z W, Zhang H B *et al. Chem Commun*[J], 2011, 47: 308
- [22] Shin H J, Kim K K, Benayad A *et al. Adv Funct Mater*[J], 2009, 19: 1987
- [23] Wang Y L, Gao P, Huang L H *et al. Chin J Inorg Chem*[J], 2012, 28(2): 391
- [24] Zhang Z, Xu F G, Yang W S *et al. Chem Commun*[J], 2011, 47: 6440
- [25] Sun S M, Wang W Z, Zhang L *et al. Catal Commun*[J], 2009, 11: 290
- [26] Yan Y, Sun H P, Yao P P *et al. App Sur Sci*[J], 2011, 257(8): 3620

Preparation and Visible Light Photocatalytic Properties of Ag-RGO Composite

Xu Ruopeng, Shi Lei, Huang Langhuan, Wang Yaling, Tan Shaozao
(Jinan University, Guangzhou 510632, China)

Abstract: Ag-graphene composites (Ag-RGO) were prepared using poly (N-vinyl-2-pyrrolidone) (PVP) as reductant and stabilizer under 60 °C reaction conditions. The synthesized Ag-RGO were characterized by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), UV-vis absorption spectra, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). The results show that Ag nanoparticles with small-size and excellent dispersion are anchored firmly on RGO sheet. The photocatalytic activity was evaluated by oxidation of AO7 under visible light irradiation. AO7 could be almost degraded completely within 120 min by 0.2Ag-RGO sample. The origin of high photocatalytic activity of Ag-RGO was discussed; it is mainly ascribed to the surface plasma resonance effect of Ag nanoparticles in Ag-RGO composites. In addition, RGO acts as electron transmission channels. The synergistic effects induced by RGO also contribute to the high photocatalytic activity.

Key words: photocatalytic; graphene; Ag nanoparticle; visible light; surface plasmon resonance

Corresponding author: Huang Langhuan, Associate Professor, Department of Chemistry, Jinan University, Guangzhou 510632, P. R. China, Tel: 0086-20-85220223, E-mail: thuanglh@jnu.edu.cn