第 49 卷第 1 期
2021 年 1 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 49，No. 1
January，2021

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20200203

AgBr/ZnO 复合材料光催化剂及其光催化性能

谭 冲[1]，李媛媛[1]，刘 昊[1]，李俊生[2]，夏 至[2]，左金龙[2]，姚 琳[3]

(1. 哈尔滨商业大学药学院(药物工程技术研究中心)，哈尔滨 150076；
2. 哈尔滨商业大学食品工程学院，哈尔滨 150076；3. 哈尔滨师范大学生命科学与技术学院，哈尔滨 150025)

摘 要：通过一步水热法制备了 AgBr/ZnO 复合光催化剂，并采用扫描电子显微镜、透射电子显微镜、X 射线衍射仪、X 射线光电子能谱仪、紫外–可见光漫反射光谱仪和光致发光光谱仪对样品进行表征，分析了 AgBr/ZnO 体系的合成对材料光催化性能的影响。以罗丹明 B 溶液为目标污染物，研究复合催化剂的光催化活性。结果表明：在制备的复合样品中，AgBr 与 ZnO 摩尔比为 1:5 时(AgBr/ZnO-2)光催化活性最好，在可见光照射下，60 min 对罗丹明 B 的降解率可达 98.98%，相比于 ZnO 光催化活性明显提升，降解速率常数提升了 11.08 倍；与商用 TiO_2(P25)相比，降解速率常数提升了 10.14 倍，这主要归因于 AgBr/ZnO 拥有比 ZnO 更低的电子空穴复合概率，且复合催化剂的光学吸收带边发生红移，从而增强了对可见光的吸收。

关键词：溴化银；氧化锌；光催化；复合光催化剂；罗丹明 B
中图分类号：O644.1；X703　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)01–0202–09
网络出版时间：2020–12–17



AgBr/ZnO Composite Photocatalyst ant Its Photocatalytic Performance

TAN Chong[1], *LI Yuanyuan*[1], *LIU Hao*[1], *LI Junsheng*[2], *XIA Zhi*[2], *ZUO Jinlong*[2], *YAO Lin*[3]
(1. School of Pharmacy (Pharmaceutical Engineering Technology Research Center), Harbin University of Commerce, Harbin 150076, China;
2. School of Food Science and Engineering, Harbin University of Commerce, Harbin 150076, China;
3. College of Life Science and Technology, Harbin Normal University, Harbin 150025, China)

Abstract: AgBr/ZnO composite photocatalyst was prepared by a simple one-step hydrothermal method. The composites were characterized by scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy, ultraviolet-visible spectroscopy and photoluminescence spectroscopy. The effect of AgBr/ZnO system synthesis on the photocatalytic properties of the materials was analyzed. The photocatalytic activity of the composite catalyst was investigated with rhodamine B solution as a target pollutant. The results show that an optimum AgBr/ZnO-2 composite with a molar ratio of AgBr to ZnO of 1:5 has a degradation rate of rhodamine B of 98.98% for 60 min under visible light irradiation. Compared to ZnO, the photocatalytic activity is improved and the degradation rate constant is increased by 11.08 times. Compared to commercial TiO_2(P25), the degradation rate constant is increased by 10.14 times. That is mainly since AgBr/ZnO has a lower electron–hole recombination ratio than ZnO, and the optical absorption band edge of the composite catalyst is red-shifted, thereby enhancing the absorption of visible light.

Keywords: silver bromide; zinc oxide; photocatalysis; composite photocatalyst; rhodamine B

现今，水体污染物的组分变得越发复杂[1]，以光催化氧化为代表的高级氧化技术，由于其反应条件温和、高效和无二次污染等优势，在污水处理方面拥有巨大的潜力[2]。

自 1972 年 Fujishima 等[3]发现 TiO_2 经光照后可以发生氧化还原反应，并能够持续的将水分解为氢气和氧气之后，以 TiO_2[4]和 ZnO[5]为代表的半导体光催化剂，以其高效稳定，无毒无污染等优势[6]，受到了科研人员的广泛关注。但是，传统的半导体光催化剂(如 ZnO)存在着过度依赖紫外光，光生电

收稿日期：2020–03–30。　修订日期：2020–05–29。
基金项目：黑龙江省自然科学基金(QC2018021)。
第一作者：谭 冲(1980—)，男，博士，助理研究员。
通信作者：李俊生(1970—)，男，硕士，副教授。

Received date: 2020–03–30.　**Revised date:** 2020–05–29.
First author: TAN Chong (1980–), male, Ph.D., Research Assistant.
E-mail: tanchong80@163.com
Correspondent author: LI Junsheng (1970–), male, Master, Associate Professor.
E-mail: shengjunli731@126.com

子–空穴对容易发生复合等诸多问题[7]。为此，通过对传统光催化剂进行改性，减少光生电子–空穴复合，拓展光催化剂光响应范围，进而提高其光催化性能，如：半导体复合(ZnO-SnO_2[8]、ZnO/ZnS[9]、ZnO/ZnSe[10]、Bi_2S_3/ZnO[11]、MoS_2/ZnO[12]等)，金属离子掺杂(Cu[13]、Fe[14]、Eu[15]、N、B[16]等)和贵金属沉积(Pt[17]、Au[18]、Pd[19]、Ag[20]等)均是对光催化剂改性的有效途径。

AgBr 因其受光照易分解很少被用于光催化领域。但是近年来研究发现，AgBr 在受到光照后电子空穴分离，产生的电子会与 Ag^+结合，生成 Ag 单质粒子，而产生的电子会通过 Ag 单质粒子转移，因此避免了 AgBr 的分解[21]，这一过程赋予了 AgBr 一定的稳定性。此外，Ag 纳米粒子由于具有表面等离子体共振效应[22]，从而对可见光具有一定的吸收。因此，AgBr 光催化剂拥有良好的研究应用前景。

目前 AgBr/ZnO 复合光催化剂存在制备繁琐复杂，形貌单一和光催化活性低等问题。因此，本工作中采用一步水热法制备 AgBr/ZnO 复合光催化剂，以罗丹明 B 溶液为目标污染物，测试复合材料的光催化活性，考察 AgBr 的引入对材料光催化性能的影响。通过扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、X 射线衍射仪(XRD)和 X 射线光电子能谱仪(XPS)分析材料的形貌、组成和结构，结合紫外–可见光(UV-Vis)漫反射光谱和光致发光光谱研究光催化效率提升的机制。

1　实验

1.1　原料

二水合乙酸锌($C_4H_6O_4Zn{\cdot}2H_2O$，分析纯，天津市巴斯夫化工有限公司)，无水乙醇(C_2H_5OH，分析纯，天津市天力化学试剂有限公司)，六亚甲基四胺($C_6H_{12}N_4$，分析纯，天津市致远化学试剂有限公司)，十六烷基三甲基溴化铵(CTAB，$C_{19}H_{42}BrN$，分析纯，天津市福晨化学试剂厂)，罗丹明 B(RhB，天津市光复精细化工研究所)，过氧化氢(H_2O_2，化学纯，天津市北联精细化学品开发有限公司)。

1.2　样品制备

1.2.1　ZnO　　取 2.2 g 乙酸锌和 2.0 g CTAB 置于 100 mL 的烧杯中，加入 30 mL 蒸馏水，剧烈搅拌，形成溶液 A。称取 1.4 g 六亚甲基四胺于 100 mL 烧杯中，加入 20 mL 蒸馏水和 2 mL 过氧化氢(30%，质量分数)，搅拌全溶形成溶液 B。将溶液 B 在搅拌下逐滴加入溶液 A 中，转移至 100 mL 的高压反应釜中。在 140 ℃反应 2 h，冷却至室温，依次使用蒸馏水和无水乙醇洗涤至中性。然后在 80 ℃干燥 4 h，置于马弗炉中以 650 ℃进行焙烧 2 h，研磨即得到白色粉末 ZnO 样品。

1.2.2　AgBr/ZnO 复合催化剂　　采用制备 ZnO 的条件，在溶液 B 中加入 $AgNO_3$，经水热、煅烧和研磨，即可得到 AgBr/ZnO。AgBr 和 ZnO 摩尔比为 1:10、1:5 和 3:10 的样品依次分别记为：样品 AgBr/ZnO-1、样品 AgBr/ZnO-2、样品 AgBr/ZnO-3。

1.3　表征

使用德国 BRUKER 公司的 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪测试 AgBr/ZnO 复合催化剂的结晶性质，广角衍射扫描和小角衍射扫描分别对应的 2θ 值为 3°~140°与 0.6°~8.0°。使用德国 ZEISS 公司的 Supra55 型扫描电子显微镜(加速电压为 15 kV)，日本 JEOL 公司的 JEM-2100F 型透射电子显微镜观察样品的结构形态。TEM 的加速电压为 200 kV，粉体分散于无水乙醇中，于微栅铜网上进行观察。使用美国 Thermo Electron 公司的 ESCALAB 250 型 X 射线光电子能谱仪进行 X 射线光电子能谱分析，Al K_α 射线 1 486.6 eV，真空度优于 5×10^{-8} Pa。在日本 Shimadzu 公司的 UV-2550 型紫外可见分光光度计上记录 UV–Vis 漫反射光谱(DRS)，以 $BaSO_4$ 为空白基底，光谱扫描范围为 220~850 nm。通过日本 HITACHI F-7000 型荧光分光光度计获得室温光致发光光谱(PL)，激发波长取 245 nm。

1.4　光催化活性测试

催化剂活性以染料罗丹明 B 的降解速率作为评价指标。模拟污染物罗丹明 B 的质量浓度为 5 mg/L，体积为 100 mL，置于 100 mL 石英烧杯中，催化剂用量 0.1 g。使用 250 W 高压汞灯和滤光片(过滤掉波长小于 400 nm 的光)共同作为可见光光源，污染物距离光源 10 cm。光催化降解反应前，避光吸附 30 min，达到吸附脱附平衡。光照一定时间后取少量反应液，高速离心分离，用紫外–可见分光光度计在 554 nm 处测其上层清液的吸光度。以 RhB 溶液的降解率来评价光催化剂的活性：

$$\eta=[(c_0-c_t)/c_0]\times100\% \quad (1)$$

式中：c_0 为 RhB 溶液初始吸光度值；c_t 为 t 时间 RhB 溶液吸光度值。

2　结果与讨论

2.1　X 射线衍射分析

ZnO 和各复合样品的 XRD 谱如图 1 所示，ZnO

样品的锐角与高强度峰出现在 2θ=31.7°、34.3°、36.1°，分别对应 ZnO 的(100)、(002)和(101)晶面，与其他相对较弱的峰共同指向 ZnO 的六角纤锌矿结构(JCPDS 36-1451)。随着 AgBr 的引入，各复合样品的衍射谱在 2θ=44.3°、64.4°出现，分别对应 AgBr (JCPDS 06-0438)的(200)、(220)晶面的特征衍射峰，并且 ZnO 的衍射峰没有发生明显的变化，也没有出现任何杂质峰，表明 ZnO 的结构未被破坏，AgBr/ZnO 复合光催化剂被成功制备且纯度较高。

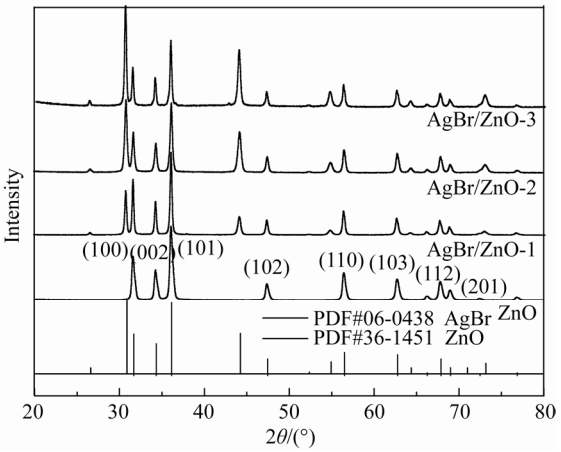


图 1 ZnO 和各 AgBr/ZnO 复合材料样品的 X 射线粉末衍射谱

Fig. 1 X-ray powder diffraction patterns of ZnO and AgBr/ZnO composite samples

2.2 X 射线光电子能谱分析

为分析 ZnO 和样品 AgBr/ZnO-2 的化学成分和元素价态分布，进行了 XPS 测试。如图 2 所示，ZnO 和样品 AgBr/ZnO-2 从 0 到 1 200 eV 的测量光谱中，ZnO 仅观察到 Zn、O 和 C 元素。样品 AgBr/ZnO-2 还存在 Br 和 Ag 元素。由于暴露在空气中，大多数样品中会有可检测量的 CO_2[23]。用 C 峰作 XPS 的参考，以校正其他元素[24]，C 的峰位在 284.6 eV。

图 3a 为 Zn 2*p* 态的高分辨率光谱，1 021 eV 和 1 044 eV 2 个峰分别与 Zn $2p_{3/2}$ 和 Zn $2p_{1/2}$ 的结合能相关，说明 Zn 在样品中仅以 2 价氧化态的形式存在。图 3b 为 O 1*s* 光谱的 Gauss 拟合曲线，说明样品存在 2 种不同类型的 O，位于 529.9 eV 的较低结合能代表 ZnO 中的晶格氧，位于 531.6 eV 的较高结合能则与表面缺氧区域中(表面氧和羟基)的化学吸附氧相关，例如氧空位(V_O)，氧间隙(O_i)和氧反位(O_{Zn})[25]。表面氧和羟基会起到捕获光生电子和空穴的作用，形成具有强氧化性的羟基自由基，这对光催化反应强度的影响十分显著。样品 AgBr/ZnO-2 在 531.6 eV 的 O 峰强度较 ZnO 的 O 峰有大幅度的提高，表明样品 AgBr/ZnO-2 的化学吸附氧含量更高，光催化活性更强。除此之外，2 种催化剂的 Zn 和 O 的峰几乎一致，表明 AgBr 的引入，并没有改变 ZnO 各元素的氧化态。

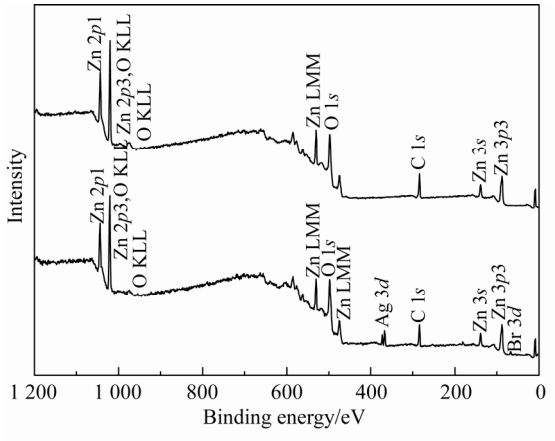
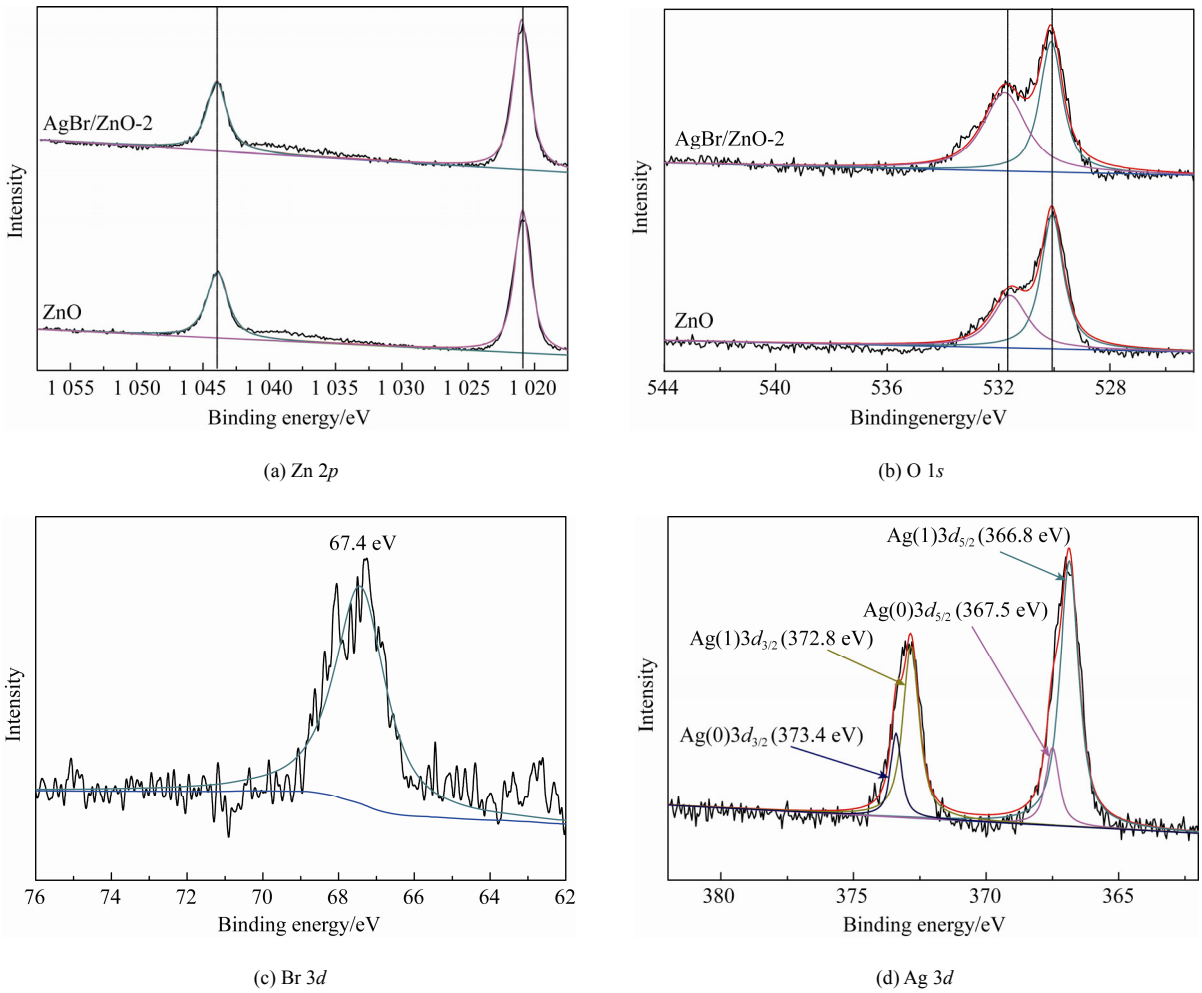


图 2 ZnO 和样品 AgBr/ZnO-2 的 XPS 谱

Fig. 2 XPS spectra of ZnO and AgBr/ZnO-2 sample

图 3c 中 68.5 eV 的峰值属于 AgBr/ZnO 复合材料中 Br 3*d* 结合能的特征峰。图 3d 中 367.0 eV 和 373.0 eV 的峰对应 Ag $3d_{5/2}$ 和 Ag $3d_{3/2}$ 结合能。Ag $3d_{5/2}$ 峰和 Ag $3d_{3/2}$ 峰可进一步分为 2 个不同的峰，366.8 eV 和 372.8 eV 的峰归属于 AgBr 的 Ag(1)，367.5 eV 和 373.4 eV 的峰属于金属 Ag(0)[26]，说明复合催化剂中的 Ag 是同时以 Ag(1)和 Ag(0)形式存在的。与 Ag 的对应值(分别为 368.2 eV 和 374.2 eV)相比，样品 AgBr/ZnO-2 测得的光谱略微,向较低的结合能偏移。样品 AgBr/ZnO-2 Ag 3*d* 结合能偏移主要归因于金属 Ag 和 ZnO 之间的电子转移。在 Ag 和 ZnO 接触后，ZnO 的电子向 Ag 转移，以平衡 Fermi 能级，从而形成 Schottky 势垒。Schottky 势垒的形成可以改善电荷偏析并减少光催化过程中的电子空穴复合[27]，增加催化剂的光催化活性。

通过使用相应元素的 XPS 峰面积，除以对应元素的灵敏度因子(灵敏度因子：Zn 为 3.73，Ag 为 2.82，Br 为 0.86，O 为 0.71)，计算得出各元素的百分比含量，结果如表 1 所示。样品 AgBr/ZnO-2 的 Ag 与 Br 的摩尔比为 1.11:1.00，过量的 Ag 归因于 AgBr 的分解，分解的 AgBr 摩尔分数约为 10.52%。在样品 AgBr/ZnO-2 中，单质银的摩尔分数约为 0.4%。



(a) Zn 2*p*　　(b) O 1*s*

(c) Br 3*d*　　(d) Ag 3*d*

图 3　样品的高分辨率 XPS 谱

Fig. 3　High resolution XPS spectra of samples

表 1　样品 AgBr/ZnO-2 的各元素比例

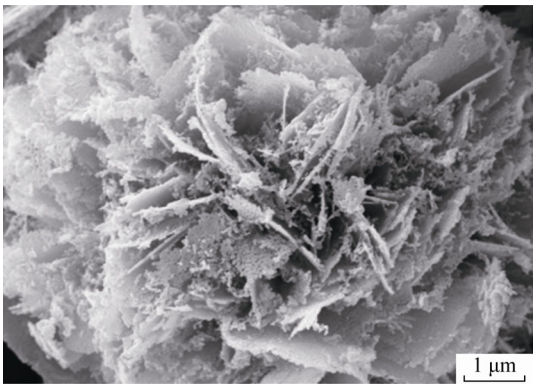
Table 1　Elements proportions in AgBr/ZnO-2 sample

Element	Mole fraction/%
O	51.3
Zn	41.5
Br	3.4
Ag	3.8

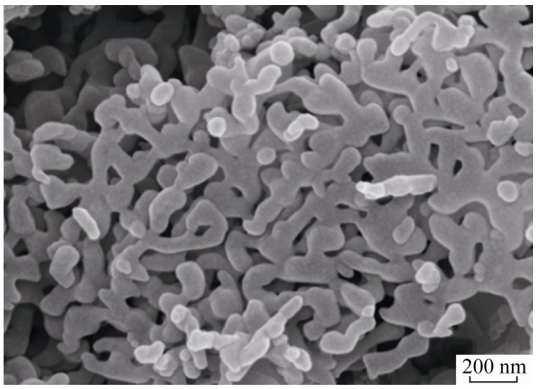
2.3　微观形貌特征

图 4 为 ZnO 和样品 AgBr/ZnO-2 的 SEM 照片。如图 4a 所示，以多孔片状形式存在的 ZnO，成簇的组装成花状。图 4b 表明单片的 ZnO 具有多孔结构。样品 AgBr/ZnO-2(图 4c 和图 4d)与 ZnO 具有几乎相同的微观形貌特征，区别在于片状的样品 AgBr/ZnO-2 既保留了材料多孔特征，片层边缘也更加整齐，并未出现因存在多孔结构而发生片层断裂的情况。多孔的特性能够有效地阻止催化剂表面电子–空穴对的复合[28]。片状 ZnO 尺寸约为 1 μm×2 μm，较大的尺寸有利于提高电子的传输效率并增加材料的光响应和光捕捉能力[29]，这对复合材料的光催化活性具有一定的提升作用。同时，样品 AgBr/ZnO-2 的高倍 SEM 照片中(图 4d)可以观察到表面存在 AgBr。

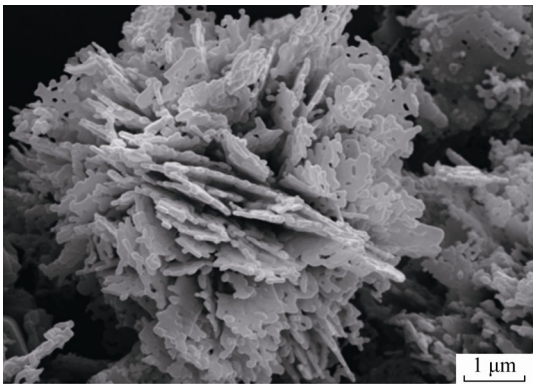
图 5a 为样品 AgBr/ZnO-2 碎裂的局部多孔片状结构的 TEM 照片，可以观察到片层边缘上存在 AgBr。从图 5b 可见，样品 AgBr/ZnO-2 中对应 ZnO 的(002)晶面的晶格间距约 0.260 nm，对应 AgBr 的(200)晶面的晶格间距约 0.288 nm，2 种晶格条纹均匀紧密的联结在片层上，表明在 AgBr/ZnO 复合材料各组分之间形成了异质结结构[27]。异质结的形成，能够增加电子转移的效率，并有效降低电子–空穴的复合速率[30]，这与 XPS 的结果一致，也是光催化活性增强的重要原因之一。但在 TEM 照片中未能发现明显的属于纳米 Ag 单质颗粒的晶格条纹，这归因于单质 Ag 含量较低。



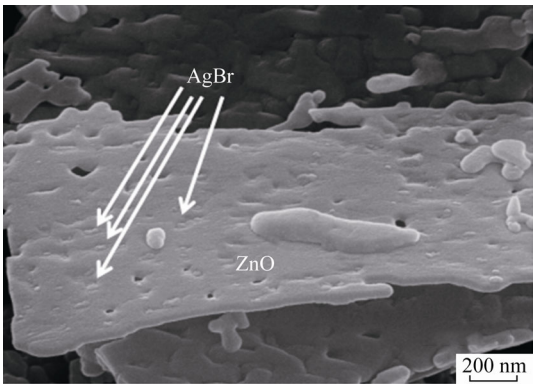
(a) ZnO



(b) Fig. 4(a) in high resolution



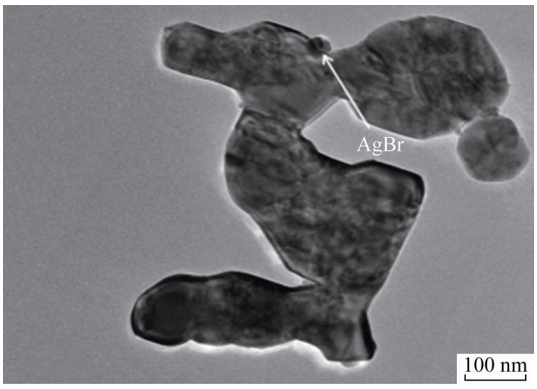
(c) AgBr/ZnO-2



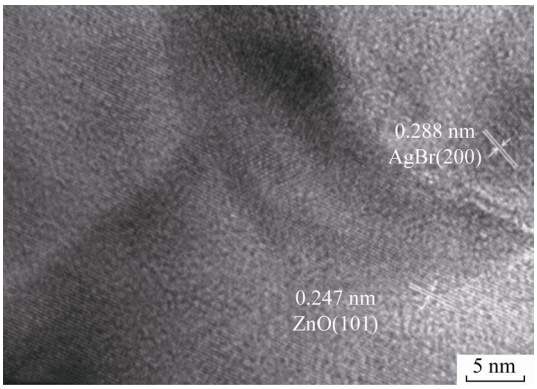
(d) Fig.4(c) in high resolution

图 4 ZnO 和样品 AgBr/ZnO-2 的 SEM 照片

Fig. 4 SEM images of ZnO and AgBr/ZnO-2 sample



(a) TEM image



(b) High resolution TEM image

图 5 样品 AgBr/ZnO-2 的 TEM 照片

Fig. 5 TEM images of AgBr/ZnO-2 sample

2.4 光致发光光谱

测试光致发光光谱以研究 ZnO 和 AgBr/ZnO 复合材料样品的电子–空穴对产生、分离和重组性质。图 6 为 ZnO 和 AgBr/ZnO 复合材料样品的光致发光光谱，各样品在激发波长约为 400 nm 处出现强峰并拥有相同的形状，该 UV 发射峰归因于由自由电子复合引起的近带边缘发射[31]。随着 AgBr 的引入，样品的发射峰的强度明显降低，这表明复合催化剂形成的异质结构有利于抑制电子–空穴对的复合速率。

光致发光(PL)光谱中各个样品的峰强度为 AgBr/ZnO-2≈ AgBr/ZnO-1>AgBr/ZnO-3，可见随着 AgBr 复合比例的增加，PL 光谱的强度呈现降低趋势，因此对应样品的电子–空穴对的复合率越低。电子空穴的复合率降低会使材料的光催化活性增加。

2.5 紫外可见漫反射光谱

如图 7a 所示，ZnO 吸收峰绝大多数处于紫外光波段，在 400 nm 处具有吸收边缘，表明其仅具有由紫外光驱动的光催化活性。与 ZnO 相比，各复合材料样品的光学吸收带边移动到更长的波长

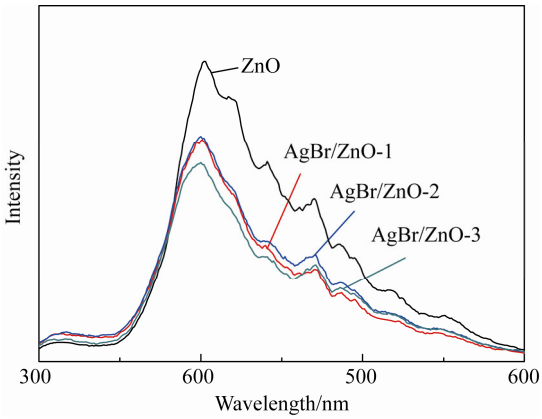


图 6　ZnO 和 AgBr/ZnO 复合材料样品的光致发光谱

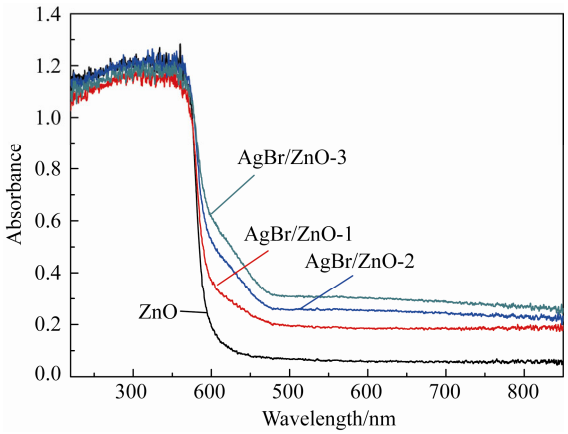
Fig. 6　Photoluminescence (PL) spectra of ZnO and AgBr/ZnO composite samples

(约 480 nm)，并且在可见光的全波长范围内显出更强的吸收。这种更强的可见光响应可能归因于 Ag 纳米颗粒的表面等离子体共振(SPR)效应[32]。但在图 7a 中未能发现明显的 SPR 峰，参考文献[33–34]指出，这种可见光区吸收增强归结于，当金属粒子的尺寸大于或等于入射光的波长时，银表面等离子体激元会感应电磁场，从而导致周围半导体纳米粒子的光吸收增加，或银金属粒子可以从入射光的方向引起更多的光线散射，改善光吸收。各复合材料样品在可见光区的光学吸收由大到小为 AgBr/ZnO-3、AgBr/ZnO-2、AgBr/ZnO-1，这说明，随着 AgBr 复合比例的增加，材料对可见光的吸收增强，光催化性能也逐渐提高。

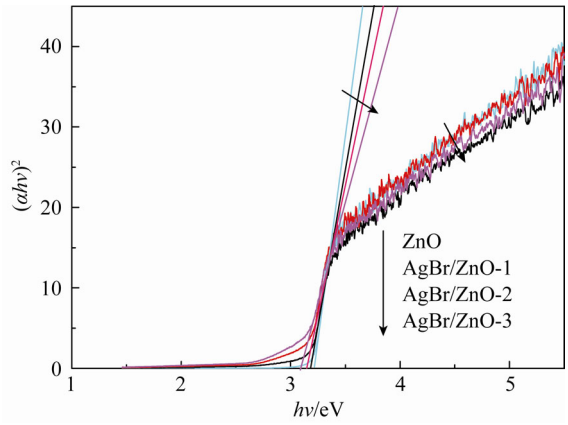
如图 7b 所示，ZnO、样品 AgBr/ZnO-1、样品 AgBr/ZnO-2、样品 AgBr/ZnO-3 的禁带宽度分别为 3.23、3.17、3.14 eV 和 3.09 eV，表明在相同光源照射下，AgBr/ZnO 复合光催化剂更容易受到激发，对可见光的利用率提高，并且拥有更强的光催化活性。

2.6　光催化活性测试

图 8 为 ZnO、样品 AgBr/ZnO-1、样品 AgBr/ZnO-2、样品 AgBr/ZnO-3 和 P25 对罗丹明 B 的降解曲线。由图 8 可见，前 30 min 催化剂对罗丹明 B 仅存在吸附作用，AgBr/ZnO 复合光催化剂对罗丹明 B 的无光照实验表明：降解体系在 30 min 后达到了吸附–解吸平衡，随着时间的延长，吸附量的变化十分微弱。样品 AgBr/ZnO-2 的吸附效果最好，其次是各个复合材料样品；而 ZnO 的比 P25 大。吸附效果越好，意味着催化剂的比表面积较大，且优良的吸附效果有利于污染物与催化剂活性点位的接触，增强催化剂的光催化活性。经光照后，相比于



(a) UV–Vis DRS spectra



(b) $(\alpha h\nu)^2$ *versus* photon energy $h\nu$

图 7　ZnO 和 AgBr/ZnO 复合材料样品的 UV–Vis DRS 和 $(\alpha h\nu)^2$ 对光子能量图

Fig. 7　UV–Vis diffuse reflection spectroscopy (DRS) and plot of $(\alpha h\nu)^2$ *versus* photon energy of ZnO and AgBr/ZnO composite samples

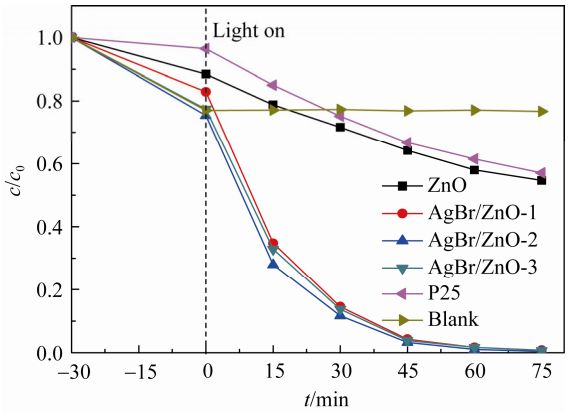


图 8　ZnO、P25 和 AgBr/ZnO 复合材料样品的光催化降解曲线

Fig. 8　Photocatalytic degradation curves of ZnO, P25 and AgBr/ZnO composite samples

ZnO 和 P25，各 AgBr/ZnO 复合材料样品显示出更强的光催化活性，其中，样品 AgBr/ZnO-2 具有最高的

光催化活性，在 75 min 时，罗丹明 B 被完全降解。

根据 PL 光谱和漫反射光谱的结果，AgBr/ZnO-3 表现出最低的电子–空穴复合率和最强的可见光响应，样品 AgBr/ZnO-2 却表现出最强的光催化活性，这可能是因为复合材料体系中的光催化主体仍然是 ZnO，光催化氧化过程主要在 ZnO 处进行，提高 AgBr 的含量会降低降解体系中 ZnO 存在的比例，反而会降低复合体系的光催化氧化能力。PL 中电子空穴复合率低固然是有益的，但是其基础是相同的光催化活性，如果 ZnO 占比低，光催化活性不足，那么电子空穴即使复合率更低，其光催化活性仍然较弱。结合 PL 光谱和漫反射光谱可知，复合比例越高电子–空穴复合率越低，且可见光吸收越强。因此，必然存在最佳的复合比例，使得复合材料的光催化活性最强。根据降解实验的结果，样品 AgBr/ZnO-2 表现出最强的光催化活性。

2.7 动力学分析

图 9 为 ZnO、P25 和 AgBr/ZnO 复合材料样品降解罗丹明 B 动力学线性拟合结果，以–ln(c/c_0)对 t 作图的线性关系(c_0 为吸附平衡后的浓度)，ZnO、P25、样品 AgBr/ZnO-1、样品 AgBr/ZnO-2 和样品 AgBr/ZnO-3 相关系数 R^2 值分别为 0.992 7、0.988 3、0.996 3、0.997 2 和 0.996 0，这表明所有样品对罗丹明 B 的降解过程，均高度符合准一级动力学模型。

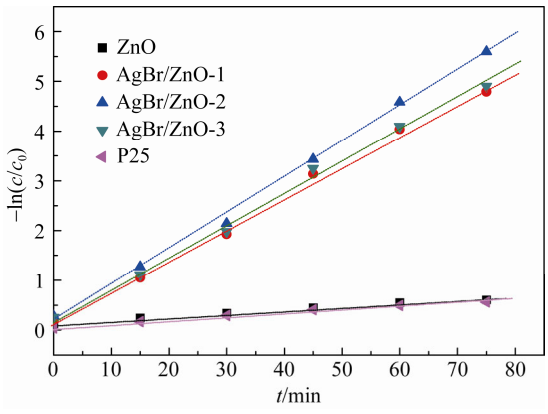


图 9 各样品降解罗丹明 B 动力学线性拟合结果

Fig. 9 Kinetic linear fitting results of rhodamine B degradation of each sample

ZnO、P25、样品 AgBr/ZnO-1、样品 AgBr/ZnO-2 和样品 AgBr/ZnO-3 的降解速率常数 k 与动力学曲线的回归系数 R^2 值，如表 2 所示。

从表 2 可见，各复合材料样品的降解速率常数明显比 P25 和 ZnO 高。其中，样品 AgBr/ZnO-2 的降解速率常数最高(k=0.072 0)，是 ZnO 降解速率常数的 11.08 倍，是商用 TiO_2 (P25)降解速率常数的 10.14 倍，说明所制备的 AgBr/ZnO 复合光催化剂具有优异的光催化活性。

表 2 各样品光催化降解动力学参数

Table 2 Photocatalytic degradation kinetic parameters of each sample

Sample	k/min^{-1}	R^2
ZnO	0.006 5	0.992 7
P25	0.007 1	0.988 3
AgBr/ZnO-1	0.063 2	0.996 3
AgBr/ZnO-2	0.072 0	0.997 2
AgBr/ZnO-3	0.063 8	0.996 0

k is degradation rate constant; R^2 is regression coefficient.

2.8 重复利用实验

Ag 基光催剂共性的不足是其稳定性较差，为此进行了样品 AgBr/ZnO-2 的重复利用实验，结果如图 10 所示。

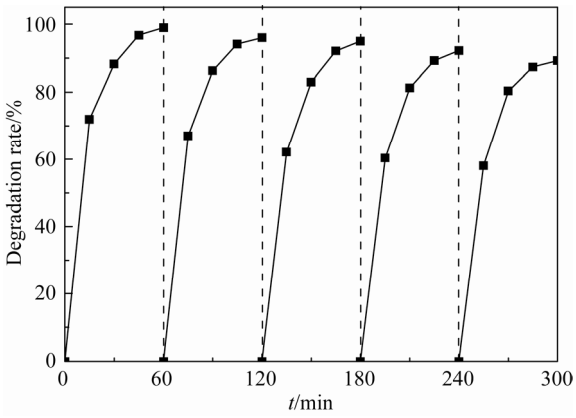


图 10 催化剂使用次数对光催化性能的影响

Fig. 10 Effect of reuse numbers of catalysts on the photocatalytic performance

由图 10 可见，样品 AgBr/ZnO-2 的光催化性能在循环利用 5 次后，其降解率变化范围为 98.98%~89.27%，表明样品 AgBr/ZnO-2 在重复实验中仍然会随着试验次数增加，降解效率下降。但相比于传统的银基催化剂，样品 AgBr/ZnO-2 效率下降的比例十分微弱，5 次重复利用，其效率下降不足 10%，可以认为其具有优异的化学稳定性。

为明确在持续光照后 AgBr 分解的程度，进行了光照后样品 AgBr/ZnO-2 的 XPS 测试，并计算了各元素所占比例(表 3)。XPS 谱及 Ag 高分辨率光谱如图 11 和图 12 所示。由图 11 可见，Ag 的含量基本保持一致，而 Br 的含量出现少量的减少，表明 AgBr 的含量因分解而有所下降。计算得出 AgBr 分

解的比例从 10.52%，上升至 27.55%。由图 12 可见，对应 Ag $3d_{5/2}$ 和 Ag $3d_{3/2}$ 结合能的峰仍然出现在 367 eV 和 373.0 eV 处，分别对应 Ag(1)和 Ag(0)的峰位置也未发生变化。但在光照后，Ag(0)的含量有所增加，而 Ag(1)相对降低，表明复合催化剂在光照后，有更多的 AgBr 被分解。可以认为 AgBr 含量的降低，是循环样品降解效率下降的主要原因。

表 3　样品 AgBr/ZnO-2 光照前后各元素比例

Table 3　Elements Proportion of AgBr/ZnO-2 sample before and after illumination

Element	*x*(before illumination)/%	*x*(after illumination)/%
O	51.3	49.8
Zn	41.5	43.5
Br	3.4	2.8
Ag	3.8	3.9

x is mole fraction.

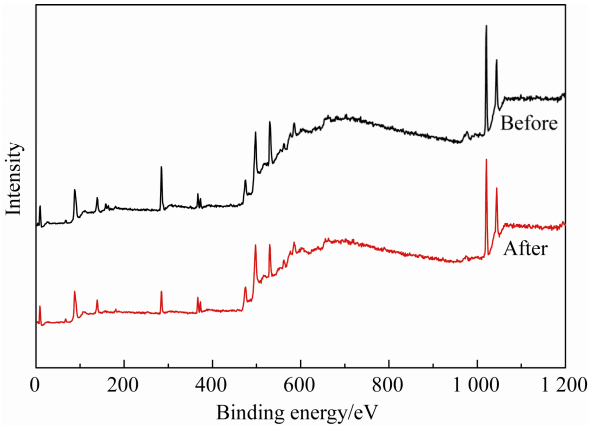


图 11　样品 AgBr/ZnO-2 光照后的 XPS 谱

Fig. 11　XPS spectra of AgBr/ZnO-2 sample after illumination

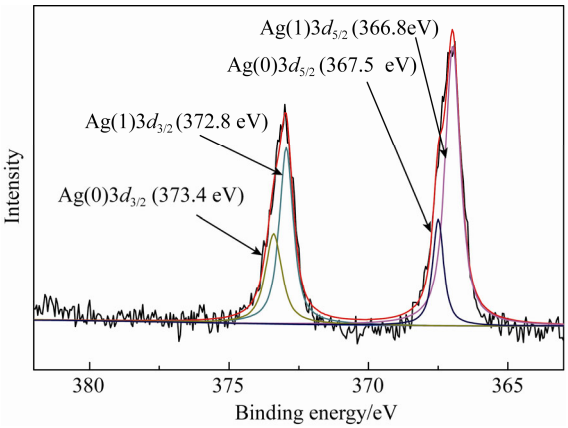


图 12　Ag 3*d* 的高分辨率 XPS 光谱

Fig. 12　High resolution XPS spectra of Ag 3*d*

为证明 XPS 中的 Ag 是同时以 Ag 离子和单质 Ag 的形式共同存在的，对样品 AgBr/ZnO-2 进行了持续光照后的 XRD 测试，结果如图 13 所示。在持续光照后，XRD 谱中在 39.1°处出现了属于单质银的特征衍射峰(JCPDS 04-0783)，表明复合催化剂体系中存在单质银。

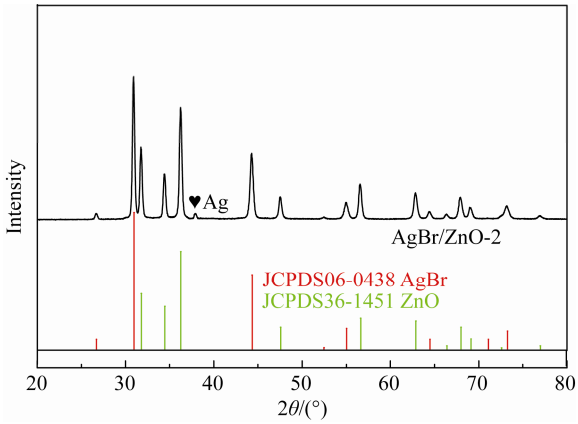


图 13　光照后样品 AgBr/ZnO-2 的 XRD 谱

Fig. 13　XRD patterns of AgBr/ZnO-2 sample after illumination

3　结论

1) 通过一步水热法成功制备了 AgBr/ZnO 改性光催化剂。AgBr 的引入没有破坏 ZnO 的结构，但显著增加了催化剂的化学吸附氧含量，提高了其光催化活性。AgBr/ZnO 复合光催化剂呈现出由多孔片组成的花状结构。

2) 样品 AgBr/ZnO-2 具有优异的光催化活性，降解速率常数是 ZnO 的 11.08 倍，是 P25 的 10.14 倍。

3) AgBr/ZnO 复合光催化剂光催化活性的增强归因于 Ag 纳米粒子产生的表面等离子体共振效应，增强了可见光响应。此外，Ag、AgBr 和 ZnO 三组分之间形成的异质结构，显著降低了电子–空穴对的复合几率，提高了光催化活性。

参考文献:

[1] 刘胜楠, 黄六莲, 肖禾, 等. 海绵状 Ag_2O/ZnO 复合光催化剂的制备及对甲醛的可见光降解[J]. 复合材料学报, 2019, 36(7): 1737–1745.
LIU Shengnan, HUANG Liulian, XIAO He, et al. Acta Mater Compos Sin (in Chinese), 2019, 36(7): 1737–1745.

[2] 马爱琼, 张电, 张由子, 等. 纳米片层状类石墨氮化碳的制备及其光催化性能[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(1): 44–52.
MA Aiqiong, ZHANG Dian, ZHANG Youzi, et al. J Chin Ceram Soc, 2020, 48(1): 44–52.

[3] FUJISHIMA A, HONDA K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. Nature, 1972, 238(5358): 37–38.

[4] LIN G W, CHEN J S, TSENG W, et al. Formation of anatase TiO_2 coatings by plasma electrolytic oxidation for photocatalytic applications[J]. Surf Coat Technol, 2019, 357: 28–35.

[5] MAO Y, LI Y, ZOU Y, et al. Solvothermal synthesis and photocatalytic properties of ZnO micro/nanostructures[J]. Ceram Int, 2018, 45(2):

1724–1729.

[6] 于艳, 姚秉华, 曹宝月, 等. pH 值对 SnO_2/ZnO 形貌及光催化性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2019, 47(6): 834–841.
YU Yan, YAO Binghua, CAO Baoyue, et al. J Chin Ceram Soc, 2019, 47(6): 834–841.

[7] KIMIAGAR S, SAFA S, GHAREDAGHI S, et al. N-doped graphene: A trustful additive concerning to the photocatalytic properties of ZnO[J]. Optik, 2018, 174: 163–166.

[8] LIN J, LUO Z, LIU J, et al. Photocatalytic degradation of methylene blue in aqueous solution by using ZnO-SnO_2 nanocomposites[J]. Mater Sci Semicon Proc, 2018, 87: 24–31.

[9] CHANG Y-C. Complex ZnO/ZnS nanocable and nanotube arrays with high performance photocatalytic activity[J]. J Alloy Compd, 2016, 664: 538–546.

[10] EHSAN M F, BASHIR S, HAMID S, et al. One-pot facile synthesis of the ZnO/ZnSe heterostructures for efficient photocatalytic degradation of azo dye[J]. Appl Surf Sci, 2018, 459: 194–200.

[11] VELANGANNI S, MANIKANDAN A, PRINCE J J, et al. Nanostructured ZnO coated Bi_2S_3 thin films: Enhanced photocatalytic degradation of methylene blue dye[J]. Physica B, 2018, 545: 383–389.

[12] MEI W, CHEN C, CHEN X, et al. Low-temperature construction of MoS_2 quantum dots/ZnO spheres and their photocatalytic activity under natural sunlight[J]. J Colloid Interf Sci, 2018, 530: 714–724.

[13] KHAN H R, MURTAZA G, CHOUDHARY M A, et al. Photocatalytic removal of carcinogenic reactive red S3B dye by using ZnO and Cu doped ZnO nanoparticles synthesized by polyol method: A kinetic study[J]. Sol Energy, 2018, 173: 875–881.

[14] LIU L, LIU Z, YANG Y, et al. Photocatalytic properties of Fe-doped ZnO electrospun nanofibers[J]. Ceram Int, 2018, 44(16): 19998–20005.

[15] HERNÁN A, TORRES R R, GARCÍA M, et al. Eu-modified ZnO nanoparticles for applications in photocatalysis[J]. Catal Today, 2018, 349: 191–197.

[16] DINDAR B, GÜLER A C. Comparison of facile synthesized N doped, B doped and undoped ZnO for the photocatalytic removal of rhodamine B[J]. Environ Nanotechnol Monit Manag, 2018, 10: 457–466.

[17] JARAMILLO-PÁEZ C A, NAVÍO J A, HIDALGO M C, et al. ZnO and Pt-ZnO photocatalysts: Characterization and photocatalytic activity assessing by means of three substrates[J]. Catal Today, 2018, 313: 12–19.

[18] ZHANG Z, JIN C, PETERSON G, et al. Influence of Au content on photocatalytic performance of C/ZnO/Au hollow nanospheres[J]. Mater Sci Eng: B, 2018, 230: 24–30.

[19] YU J M, CHOWDHURY S R, LEE T I, et al. Significant impact of Pd nanoparticle and CdS nanolayer of Pd/CdS/ZnO coreshell nanorods on enhancing catalytic, photoelectrochemical and photocurrent generation activity[J]. Electrochim Acta, 2018, 298: 694–703.

[20] SANZONE G, ZIMBONE M, CACCIATO G, et al. Ag/TiO_2 nanocomposite for visible light-driven photocatalysis[J]. Superlattice Microst, 2018, 123: 394–402.

[21] MA Q, ZHANG H, GUO R, et al. A novel strategy to fabricate plasmonic Ag/AgBr nano-particle and its enhanced visible photocatalytic performance and mechanism for degradation of acetaminophen[J]. J Taiwan Inst Chem E, 2017, 80: 176–183.

[22] 付紫微, 逯夏平, 喻倩, 等. 多孔 Fe_2O_3-Ag 纳米复合材料的制备及其在表面增强 Raman 散射光谱中应用[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(4): 477–482.
FU Ziwei, LU Xiaping, YU Qian, et al. J Chin Ceram Soc, 2020, 48(4): 477–482.

[23] SHEN Z, ZHANG X, MI R, et al. On the high response towards TEA of gas sensors based on Ag-loaded 3D porous ZnO microspheres[J]. Sensor Actuat B: Chem, 2018, 270: 492–499.

[24] LI J, CUI H, MU D, et al. Synthesis and characterization of rGO decorated cubic $ZnTiO_3$ rods for solar light-induced photodegradation of rhodamine B[J]. New J Chem, 2019, 43(8): 3374–3382.

[25] SHI L, LIANG L, MA J, et al. Highly efficient visible light-driven Ag/AgBr/ZnO composite photocatalyst for degrading rhodamine B[J]. Ceram Int, 2014, 40: 3495–3502.

[26] DAI K, LU L, DONG J, et al. Facile synthesis of a surface plasmon resonanceenhanced Ag/Ag brheterostructure and its photocatalytic performance with 450 nm LED illumination[J]. Dalton T, 2013, 42: 4657.

[27] MOU H, SONG C, ZHOU Y, et al. Design and synthesis of porous Ag/ZnO nanosheets assemblies as super photocatalysts for enhanced visible-light degradation of 4-nitrophenol and hydrogen evolution[J]. Appl Catal B: Environ, 2018, 221: 565–573.

[28] WANG B, CHEN W, SONG Y, et al. Recent progress in the photocatalytic reduction of aqueous carbon dioxide[J]. Catal Today, 2018, 311: 23–39.

[29] LIU S, TANG Z R, SUN Y, et al. One-dimension-based spatially ordered architectures for solar energy conversion[J]. Chem Soc Rev, 2015, 44: 5053–5075.

[30] SETH J, DUBEY P, CHAUDHARI V R, et al. Preparation of metal oxide supported catalysts and their utilization for understanding the effect of a support on the catalytic activity[J]. New J Chem, 2018, 42: 402–410.

[31] WANG H, ZHANG L, CHEN Z, et al. Semiconductor heterojunction photocatalysts: Design, construction and photocatalytic performances[J]. Chem Soc Rev, 2014, 43: 5234.

[32] XIANG X B, YU Y, WEN W, et al. Construction of hierarchical Ag/TiO_2/ZnO nanowires with high photocatalytic activity[J]. New J Chem, 2018, 42: 265–271.

[33] WEI C X, SHU F L, WEI C Y, et al. Visible light photocatalytic degradation of tetracycline with porous Ag/graphite carbon nitride plasmonic composite: Degradation pathways and mechanism[J]. J Colloid And Interface Sci, 2020, 574: 110–121.

[34] ABDEL MESSIH M F, AHMED M A, SOLTAN A, et al. Synthesis and characterization of novel Ag/ZnO nanoparticles for photocatalytic degradation of methylene blue under UV and solar irradiation[J]. J Phys Chem Solids, 2019, 135: doi: 1016/j.jpcs.2019.109086.