

基于一锅法制备的 Ag/AgCl/CeO₂ 复合纳米材料及其光催化有机物降解性能

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2024.04.009

陈 珪 王瑾萱
方嫣然 肖乐欣
杨 纯 刘 军

湖南工业大学
生命科学与化学学院
湖南 株洲 412007

摘 要: 采用一锅法制备 Ag/CeO₂ 光催化剂, 并通过原位氧化法进一步制备 Ag/AgCl/CeO₂ 复合材料, 使用 XRD、SEM 对 Ag/AgCl/CeO₂ 复合纳米材料的结构、形貌进行表征, 采用橙黄 II、罗丹明 6G、诱惑红等有机染料测试复合材料的光催化性能。结果表明: AgCl 在 Ag/AgCl 中占比 80% 时, Ag/AgCl/CeO₂ 复合材料的光催化性能最佳, 在模拟太阳光辐照 6 min 后能降解 93% 的橙黄 II, 且在 4 次循环 8 min 内能降解 90% 以上的橙黄 II, 在紫外-可见混合光照 60 min 后, 能降解约 90% 的罗丹明 6G 和诱惑红。Ag/AgCl/CeO₂ 复合材料具有优异的光催化活性的主要原因是贵金属 Ag 的局域表面等离子共振效应以及金属/半导体异质结结构。

关键词: 一锅法; Ag/CeO₂; 贵金属光催化剂; Ag/AgCl

中图分类号: O644.1

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2024)04-0064-08

引文格式: 陈 珪, 王瑾萱, 方嫣然, 等. 基于一锅法制备的 Ag/AgCl/CeO₂ 复合纳米材料及其光催化有机物降解性能 [J]. 包装学报, 2024, 16(4): 64-71.

1 研究背景

光催化技术是一种利用半导体吸收太阳能的清洁、环境友好以及可再生技术, 在环境领域有良好的应用前景。半导体将太阳能转化为化学能, 从而高效分解水或者降解环境有机污染物。例如, 利用二氧化钛 (TiO₂) 半导体材料, 在太阳光的辐照下, 将 H₂O 分解成 H₂ 和 O₂^[1-2]。但是, TiO₂ 和 ZnO 等是宽禁带半导体, 其可见光利用率较低^[3-4]。故发展利用可见光的窄禁带半导体和金属材料成为研究热点。

氧化铈 (CeO₂) 作为窄禁带半导体 (2.7 eV), 与其他半导体复合后, 在光催化环境净化和能源储存领域有较好的应用^[5-6]。例如, Li Z. 等^[7] 用两步水热法合成了 CeO₂/CdSe-DETA 异质结。得益于异质结结构有效降低了电子迁移阻力和复合效率, 该催化剂对可见光有良好的吸收效率, 光催化产氢能力得到提高。此外, 银基半导体材料因可见光吸收性能优异, 成为了近年来光催化剂研究的热门材料。研究发现, 将 Ag 单质作为负载物与其他半导体材料协同作用, 能有效地改进负载后半导体材料的光催化性能。Ag

收稿日期: 2024-03-05

基金项目: 湖南省自然科学基金资助面上项目 (2024JJ5124, 2024JJ5126); 湖南省教育厅科学研究基金资助优秀青年项目 (23B0564)

作者简介: 陈 珪 (1999-), 女, 河南新乡人, 湖南工业大学硕士生, 主要研究方向为光催化光动力治疗,

E-mail: cy217921@163.com

通信作者: 刘 军 (1988-), 男, 湖南衡阳人, 湖南工业大学副教授, 博士, 主要从事光催化环境治理研究,

E-mail: junliu@hut.edu.cn

纳米粒子的局部表面等离子体共振 (localized surface plasmon resonance, LSPR) 效应, 可以拓宽复合材料的光吸收以及响应范围, 从而增强材料的光催化活性^[8-10]。Sun D. 等^[11]通过原位合成方法制备了 Ag@AgCl/g-C₃N₄ 等离子体光催化剂。结果表明, Ag 均匀分散, 并与 g-C₃N₄ 纳米片上的固定 Cl 原子位点强耦合; Ag@AgCl 与 g-C₃N₄ 之间强耦合的协同作用提高了电子-空穴对的分离, 从而显著提高光催化降解抗生素污染物效率。利用 Ag 基半导体和其他半导体构建 Z 型异质结结构也是研究热点。Li S. Y. 等^[12]采用光辅助等电点法制备 Z 型 g-C₃N₄/Ag/Ag₃PO₄ 光催化剂。结果表明, 在可见光下, 该催化剂可以有效地实现左氧氟沙星 (levofloxacin, LEV) 光催化降解的同时产氢。可见, 利用 Ag 作为介电材料构建 Z 型异质结, 能极大提高光催化性能^[13-14]。但是, 多元复合材料制备过程复杂, 因而开发一些简单的方法制备复合材料是非常有必要的。

本文采用简便的一锅法制备 Ag/CeO₂ 光催化剂, 然后通过氧化法将部分 Ag 氧化为 AgCl, 形成 Ag/AgCl/CeO₂ 异质结, 并采用 X 射线衍射仪 (X-ray diffraction, XRD) 和扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM) 对复合材料的结构和形貌进行表征, 通过光催化降解有机染料等模拟污染物来测试不同用量、不同复合比例的 Ag/AgCl/CeO₂ 复合光催化剂的降解性能, 分析光催化机理, 以期获得一种性能良好的 Ag 基光催化剂提供参考。

2 实验部分

2.1 试剂及仪器

1) 试剂

硝酸银 (AgNO₃), 国药集团化学试剂有限公司; 氨水 (NH₃·H₂O), 中国医药集团有限公司; 六水合氯化铁 (FeCl₃·6H₂O), 天津市科密欧化学试剂有限公司; 盐酸 (HCl), 株洲市星空化玻有限责任公司; 六水合硝酸铈 (Ce(NO₃)₃·6H₂O)、罗

丹明 6G (rhodamine 6G, R6G)、橙黄 II、诱惑红 (allura red, AR)、乙醇 (C₂H₅OH), 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 聚乙烯吡咯烷酮 (polyvinyl pyrrolidone, PVP, 10 000 g/mol), 西格玛奥德里奇 (上海) 贸易有限公司。以上试剂均为分析纯, 未经过进一步纯化。实验用水均为去离子水 (电阻率为 18.2 MΩ·cm)。

2) 仪器

扫描电子显微镜, Sigma 300 型, 德国蔡司集团; X 射线衍射仪, X' Pert PRO 型, 荷兰帕纳科公司; 光化学反应器 (NAI-GHY-DGNKW 型)、低温恒温槽 (DC-0510 型), 杭州聚同电子仪器有限公司; 紫外-可见分光光度计, 756S 型, 上海棱光技术有限公司; 电热鼓风干燥箱, 101-AB 型, 天津市泰斯特仪器有限公司; 超声波清洗机, KM-600DE, 昆山美美超声仪器有限公司; 医用低速离心机, 80-2 型, 江苏新康医疗器械有限公司; 磁力加热搅拌器, CJJ78-1 型, 金坛市大地自动化仪器有限公司; 电子天平, AL204 型, 梅特勒-托利多仪器 (上海) 有限公司。

2.2 样品制备

采用一锅法制备 Ag/CeO₂ 复合材料的过程如图 1 所示。首先, 在含有 Ce(NO₃)₃·6H₂O 和 AgNO₃ 的溶液中加入 NH₃·H₂O, 使前述两种物质发生氧化还原反应, 生成 Ag/CeO₂ 复合材料; 然后, 加入 FeCl₃ 溶液和 PVP 溶液, 进一步合成 Ag/AgCl/CeO₂ 复合材料。催化剂制备过程简便, 且 Ag/CeO₂ 复合材料产量较大。

2.2.1 Ag/CeO₂ 的制备

取 2 mmol 的 Ce(NO₃)₃·6H₂O 和 2 mmol 的 AgNO₃ 固体置于圆底烧瓶中, 加入 10 mL 去离子水, 待固体完全溶解后, 再用移液枪缓慢滴加 0.84 mL NH₃·H₂O (体积分数为 25%), 室温下搅拌 30 min, 最后, 将所得溶液离心, 得下层沉淀, 用去离子水、乙醇洗涤 3 次, 置于 60 °C 真空烘箱中烘干备用。

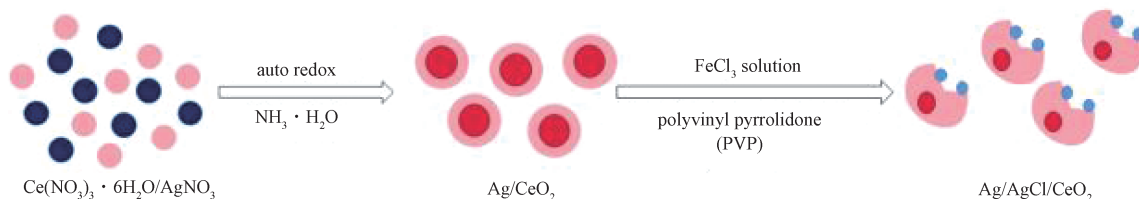


图 1 Ag/AgCl/CeO₂ 复合光催化剂的合成示意图

Fig. 1 Schematic illustration of the formation process of Ag/AgCl/CeO₂ photocatalytic heterostructures

2.2.2 Ag/AgCl/CeO₂ 的制备

取 5 mg Ag/CeO₂ 复合材料分散于 27 mL 的去离子水中, 加入 3 mL 浓度为 50 mmol/L 的 PVP 溶液后, 搅拌, 再逐滴加入 3 mL 浓度为 0.37 mol/L 的 FeCl₃ 溶液, 并在 30 ℃ 下搅拌 30 min, 所得产物分别用乙醇和去离子水洗涤 3 次, 干燥真空保存。

2.2.3 CeO₂ 的制备

纯 CeO₂ 的制备方法同 Ag/CeO₂, 只是制备时不添加 AgNO₃。具体步骤如下: 取 2 mmol 的 Ce(NO₃)₃ · 6H₂O 加入 10 mL 去离子水溶解后, 缓慢滴加 0.84 mL NH₃ · H₂O (体积分数为 25%), 室温下搅拌 30 min, 将合成的 CeO₂ 纳米颗粒分别用乙醇和去离子水洗涤 3 次, 最后, 将产物在 60 ℃ 的真空烘箱中烘干备用。

2.3 光催化性能测试

采用模拟太阳光 (400 W 氙灯源) 测试所制备样品的光催化性能, 并与实验组 (在 50 mL 质量浓度为 15 mg/L 的橙黄 II 中加入 12 mg 催化剂) 和空白对照组 (50 mL 质量浓度为 15 mg/L 的橙黄 II 溶液, 不加催化剂) 进行对比。首先, 将样品超声分散于 10 mL 橙黄 II 溶液中, 在黑暗环境中搅拌 30 min, 达到吸附平衡; 然后, 对实验组和空白组进行光源辐照, 每隔 2 min (或 5~10 min) 取样 1 次, 用紫外-可见分光光度计测试样品在 200~800 nm 的吸光度。降解性能用 C/C_0 表征, 其中 C_0 为吸附后、未光照前的浓度 (以吸光度数值计算), C 为光照过程中不同时间间隔取样时的浓度 (以吸光度数值

计算)。

3 结果与讨论

3.1 Ag/AgCl/CeO₂ 的形貌表征

采用 SEM 对样品 Ag/CeO₂ 和 Ag/AgCl/CeO₂ 进行形貌表征, 结果如图 2 所示。由图 2 可知, 实验所制备的 Ag/CeO₂ 复合纳米颗粒是大小均匀的类球形材料, 且颗粒较小, 尺寸约为 200 nm, 整体形貌均一; 相对于 Ag/CeO₂ 复合纳米颗粒的规整形貌, Ag/AgCl/CeO₂ 复合光催化剂的形貌因为 AgCl 的引入发生了改变, 原来较为规整的球形产生了塌陷, 并且一些颗粒发生了轻微的聚集, 球体颗粒表面的小突起就是包覆在 Ag/CeO₂ 上的 AgCl 纳米颗粒。以上结果表明 Ag/AgCl/CeO₂ 复合材料制备成功。

3.2 Ag/AgCl/CeO₂ 的结构表征

所有样品的结构采用 XRD 进行表征。图 3 展示了样品 Ag/CeO₂ 和 Ag/AgCl/CeO₂ 的 XRD 曲线。由图 3 可知, 由一锅法制备的 Ag/CeO₂ 纳米颗粒具有良好的结晶性能, 五角星标记的是 CeO₂ 的特征峰, 分别对应 (111)、(200)、(220)、(311) 和 (400) 晶面, 而圆形标记的是金属 Ag 的特征峰, 分别对应 (111)、(200)、(220) 和 (311) 晶面。在 Ag/AgCl/CeO₂ 复合光催化剂的 XRD 图谱中, AgCl 的衍射峰位置、强度与文献 [15] 报道一致, 分别对应于 AgCl 的 (111)、(200)、(220)、(311)、(222) 和 (422) 晶面。值得注意的是, 金属 Ag (111) 和 (220)

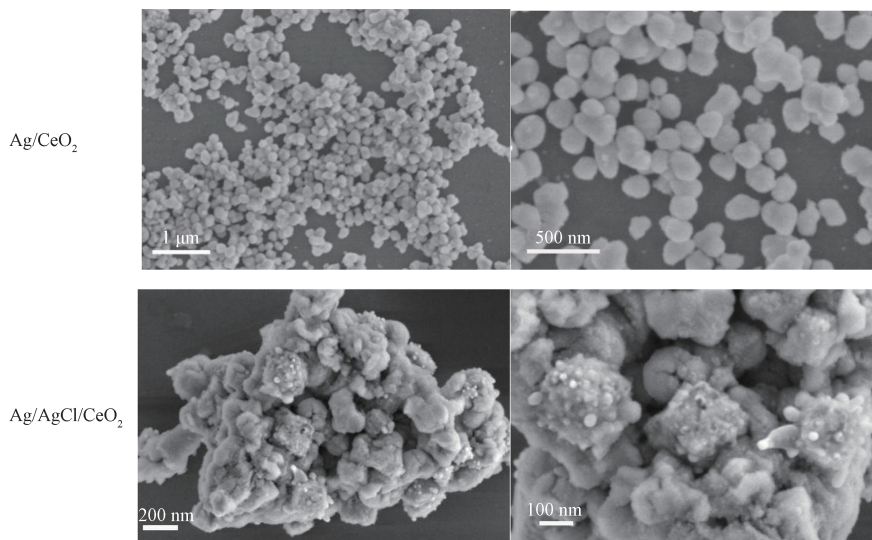


图 2 Ag/CeO₂ 和 Ag/AgCl/CeO₂ 的 SEM 图
Fig. 2 SEM images of Ag/CeO₂ and Ag/AgCl/CeO₂

晶面的衍射峰变得微弱或几乎不可见,这主要是 Ag 的晶粒变小并且部分被 AgCl 包覆的缘故。

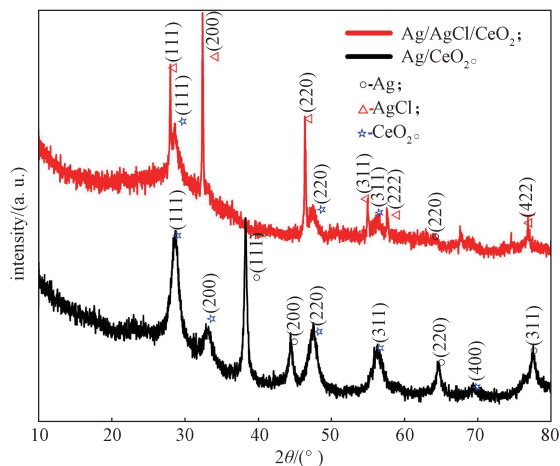


图3 样品 Ag/CeO₂ 和 Ag/AgCl/CeO₂ 的 XRD 图

Fig. 3 XRD pattern of Ag/CeO₂ and Ag/AgCl/CeO₂ samples

3.3 光催化剂用量对降解性能的影响

众所周知,光催化剂太少,催化效果不理想;光催化剂太多,影响光的穿透性,导致光催化效果不佳。因此,探讨光催化剂最佳用量是非常有必要的。因为 Ag/AgCl/CeO₂ 复合光催化剂的制备量有限,且 Ag/AgCl/CeO₂ 和 Ag/CeO₂ 的用量相差不大,所以本实验用 Ag/CeO₂ 光催化剂来分析光催化剂不同用量的降解性能。模拟太阳光下,在 50 mL 橙黄 II 溶液(质量浓度为 15 mg/L)中分别加入不同用量的 Ag/CeO₂ 光催化剂(9, 12, 15, 18 mg),橙黄 II 的降解效果如图 4 所示。

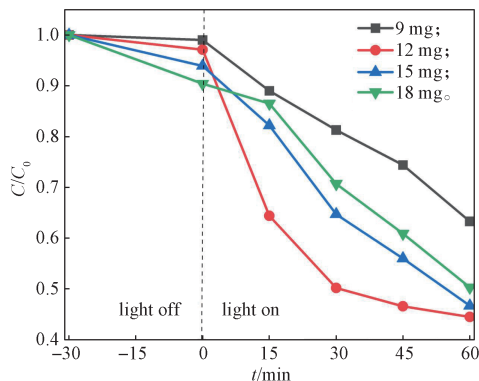


图4 不同用量的 Ag/CeO₂ 光催化剂对橙黄 II 的降解效果

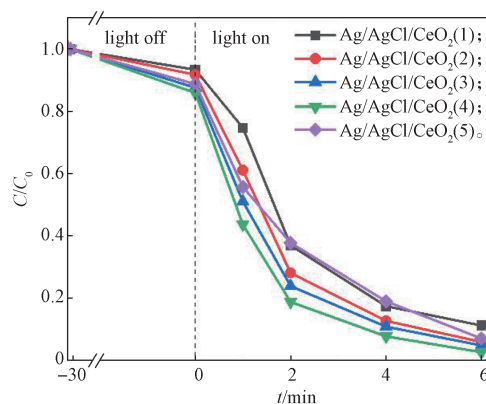
Fig. 4 The influence of different amounts of Ag/CeO₂ catalyst adding on degradation rate of orange II

由图 4 可知,光催化剂活性随着时间的延长呈下降

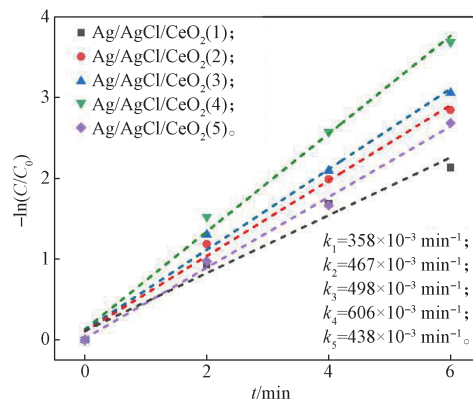
趋势;Ag/CeO₂ 光催化剂用量为 12 mg 时,对橙黄 II 的降解率最佳。导致这一现象的原因可能是:光催化剂在光照条件下,能使水分子和浮游氧分别生成羟基自由基和超氧根自由基。光催化剂的量过少,活性位点不够,使得产生的自由基较少,催化效果较差;而光催化剂的量过多,会使得光散射严重,光不能完全照射到悬浊液底部,使得部分活性位点未能得到有效利用,从而不能产生足够多的自由基,影响催化效果。综上所述,选择光催化剂的用量为 12 mg/50 mL,即 0.24 g/L。

3.4 复合比例对降解性能的影响

实验制备了不同复合比例的 Ag/AgCl/CeO₂ 复合光催化剂。1~5 号样品分别对应 AgCl 在 Ag/AgCl 中占比为 20%, 40%, 60%, 80%, 100%。不同复合比例的光催化剂对橙黄 II 的降解效果如图 5 所示。



a) C/C_0 与 t 的关系图



b) $-\ln(C/C_0)$ 与 t 的拟合直线

图5 不同复合比例的光催化剂对橙黄 II 的降解效果

Fig. 5 The influence of different composite ratios on degradation rate of orange II

由图 5a 可知,所有样品都表现出极好的催化性

能,光照 6 min 后橙黄 II 的降解率基本达到 90%。

光催化过程遵循 Langmuir-Hinshelwood 方程 (L-H 方程)。由于真实环境中污染物的含量较低, L-H 方程可以简化为伪一级动力学方程,即

$$-\ln(C/C_0)=kt,$$

式中: C 为染料实验测试的实时浓度; C_0 为经过 30 min 黑暗搅拌吸附后染料的浓度; t 为光照时间; k 为降解过程中第一反应速率常数,也是拟合直线斜率,反应催化剂的催化活性。

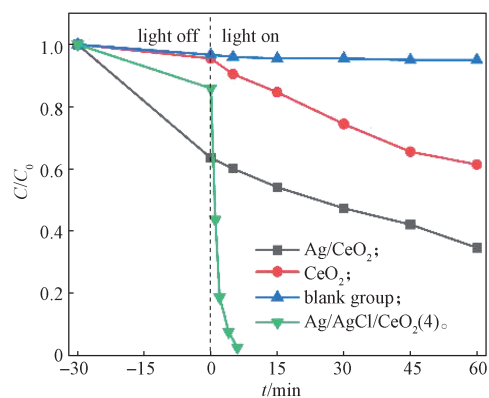
由图 5b 不同复合比例的光催化剂 $-\ln(C/C_0)$ 与光照时间 t 的拟合直线可知,随着 AgCl 占比的增加,样品的催化活性逐渐提高,但是当 AgCl 占比提高到 100% 时,光催化效果反而降低,主要是因为金属 Ag 全部转化为 AgCl 后,Ag 的 LSPR 效应消失,光催化活性降低。样品 4 的斜率最大,为 $606 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$,这表明 AgCl 占比为 80% 时,Ag/AgCl/CeO₂ 的催化活性最好。

综上,选择 Ag/AgCl/CeO₂ (4) 样品进行下一步对比、降解其他染料以及循环实验。

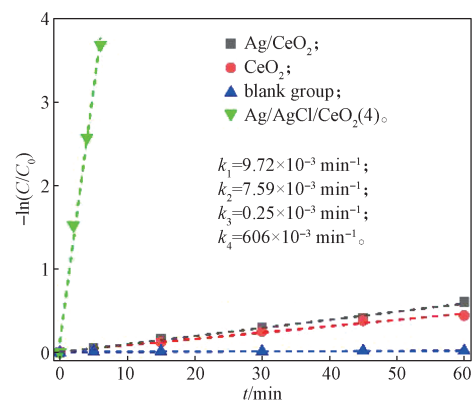
3.5 Ag/AgCl/CeO₂ (4) 的光催化性能

在氙灯模拟太阳光辐照下,测试 CeO₂、Ag/CeO₂、Ag/AgCl/CeO₂ (4) 纳米材料催化降解有机污染物橙黄 II 的效果,结果如图 6 所示。由图 6 可知,Ag/AgCl/CeO₂ (4) 表现出极佳的催化性能,10 min 能降解 98% 以上的橙黄 II; Ag/CeO₂ 复合材料能在 60 min 降解 65% 的橙黄 II; CeO₂ 在 60 min 只能降解 38% 的橙黄 II; 空白对照组在 60 min 降解橙黄 II 不超过 2%。Ag/CeO₂ 的 k 值为 $9.72 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$,略大于 CeO₂ 的 $7.59 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$,说明 Ag 同 CeO₂ 复合能改进催化剂的催化性能,且由于 Ag/CeO₂ 表面粗糙,吸附性能显著增加;而 Ag/AgCl/CeO₂ (4) 的 k 值远远大于其他两种催化剂,达到 $606 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$,说明将 Ag 转化成 AgCl 后,AgCl 表面的 Ag 纳米粒子的 LSPR 效应使催化剂的催化性能得到极大提高。

图 7 显示了 Ag/AgCl/CeO₂ (4) 样品在模拟太阳光下降解橙黄 II 的循环过程图。由图 7 可知,样品进行 4 次循环都有很好的催化性能,8 min 之内都能降解 90% 的有机染料。但是光催化性能略有下降,这主要是因为循环中产生的单质 Ag 消耗了 AgCl 颗粒,且在每次循环结束后,催化剂会有损耗,也会导致催化的能力下降。



a) C/C_0 与 t 的关系图



b) $-\ln(C/C_0)$ 与 t 的拟合直线

图 6 CeO₂、Ag/CeO₂、Ag/AgCl/CeO₂ (4) 和空白对照组对橙黄 II 的降解效果

Fig. 6 Degradation effect of CeO₂, Ag/CeO₂, Ag/AgCl/CeO₂ (4) and blank group on orange II

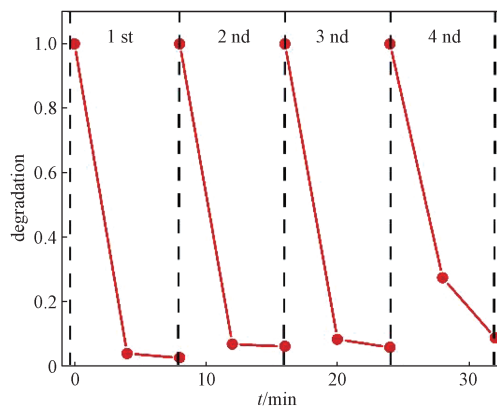


图 7 Ag/AgCl/CeO₂ (4) 降解橙黄 II 的循环过程图
Fig. 7 The photocatalytic cycle performance of Ag/AgCl/CeO₂(4) on orange II

此外,实验还采用另外两种染料,即作为食品添加剂的邻苯二酚类荧光染料罗丹明 6G (R6G) 和偶氮染料诱惑红 (AR),对 Ag/AgCl/CeO₂ (4) 的光催化性能进行测试。称取 4 mg 的 Ag/AgCl/CeO₂ (4)

分别分散于 50 mL R6G 溶液 (5 mg/L)、AR 溶液 (15 mg/L) 中。在紫外-可见混合光照下 Ag/AgCl/CeO₂ (4) 对 R6G 和 AR 的降解效果如图 8 所示。从图 8 可以看出, 光照 60 min 后, 约 90% 的 R6G 和 AR 被有效降解。

以上结果表明, Ag/AgCl/CeO₂ 光催化材料有降解多种有机染料的能力。

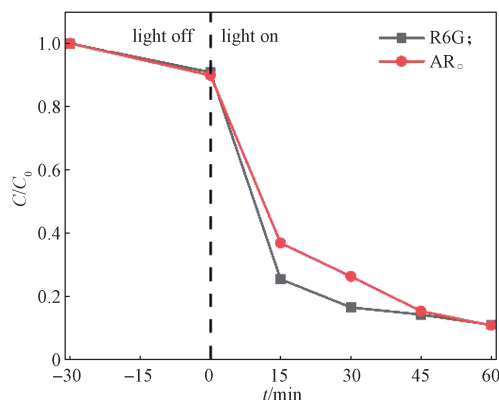
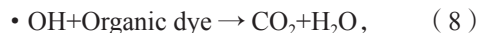
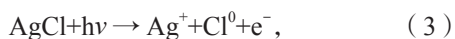
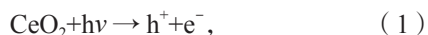


图 8 Ag/AgCl/CeO₂ (4) 对 R6G 和 AR 的降解效果

Fig. 8 The degradation rates of R6G and AR by Ag/AgCl/CeO₂(4) sample

3.6 Ag/AgCl/CeO₂ 的光催化增强机制

图 9 展示了在模拟太阳光下 Ag/AgCl/CeO₂ 可能的的光催化机制。CeO₂ 是窄禁带半导体, 其禁带宽度为 2.7 eV。作为卤化银的一种, AgCl 是一种宽禁带半导体, 其能带间隙为 3.26 eV。因为 AgCl 的能带间隙较宽, 其只能对紫外光产生响应。但在 Ag 转化为 AgCl 的过程中, Ag⁺ 在光照下会与导带电子反应并被还原成 Ag⁰。由于 Ag 纳米粒子的 LSPR 效应, AgCl 的光响应范围可拓展到可见光区域。同时, AgCl 表面大都是 Cl⁻, 使得 AgCl 表面电荷分布不均匀, 从而产生极化电场。而这个电场将大大提升 Ag 纳米粒子的 LSPR 效应, 强烈吸收光子能量后产生电子-空穴对。空穴 h⁺ 传递到 AgCl 纳米粒子表面, 并与 Cl⁻ 作用生成氧化能力较强的 Cl⁰ 自由基。Cl⁰ 自由基能够催化氧化橙黄 II 等染料, 催化过程中有机染料转化成中间产物或者 CO₂ 和 H₂O, Cl⁰ 自由基被还原成 Cl⁻, 与 Ag⁺ 重新结合生成 AgCl, 保证了催化体系的稳定性, 也提高了催化体系的光催化活性^[16-17]。以上光化学过程中化学反应式为:



总的来说, 在模拟太阳光辐照下 Ag/AgCl/CeO₂ 的光催化性能优异可以归因于金属 Ag 的 LSPR 效应辅助 CeO₂ 和 AgCl 半导体增强材料的光催化活性, 以及金属/半导体形成的异质结结构, 金属 Ag 和 CeO₂、AgCl 半导体之间光生载流子的有效分离。

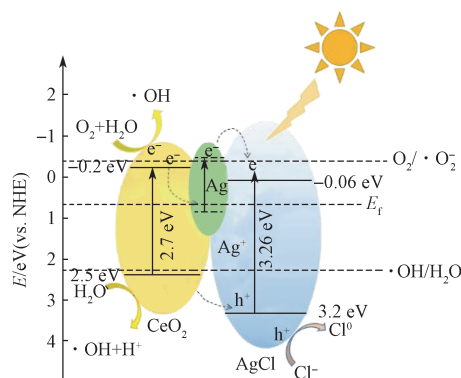


图 9 模拟太阳光下 Ag/AgCl/CeO₂ 可能的的光催化机制

Fig. 9 Proposed photocatalytic mechanism and electron-hole separation in Ag/AgCl/CeO₂ hybrid NPs under simulated sunlight

4 结论

本文采用一锅法合成 Ag/CeO₂, 并通过原位氧化制备 Ag/AgCl/CeO₂ 复合材料, 并测试材料光催化降解有机物的效果。得益于 Ag/AgCl 协同作用下 Ag 纳米粒子的 LSPR 效应, 以及金属-半导体异质结之间的载流子转移, Ag/AgCl/CeO₂ 复合材料的光催化降解有机物的活性大于 Ag/CeO₂ 复合材料。实验得出最佳的催化剂用量为 12 mg/50 mL, Ag 与 AgCl 的最佳复合比例为 1:4。在最佳条件下, 使用 400 W 汞灯模拟太阳光, 光照 6 min 时, 橙黄 II 的降解率达到 93% 以上, 反应速率常数 k 达到 $606 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 。除了橙黄 II, Ag/AgCl/CeO₂ 复合材料还能有效降解 AR 和 R6G, 说明该催化剂有降解多种有机染料的能力。此外, Ag/AgCl/CeO₂ 复合材料前 4 次循环在 8 min 对橙黄 II 的降解率都能达到 90% 以上。由此可见, Ag/AgCl/CeO₂ 复合材料在治理环境污染方面具有非常好的优势。

参考文献:

- [1] WANG G M, WANG H Y, LING Y C, et al. Hydrogen-Treated TiO₂ Nanowire Arrays for Photoelectrochemical Water Splitting[J]. Nano Letters, 2011, 11(7): 3026–3033.
- [2] 郭庆, 周传耀, 马志博, 等. 表面光催化基元反应研究进展[J]. 中国科学(化学), 2018, 48(2): 114–126.
GUO Qing, ZHOU Chuanyao, MA Zhibo, et al. Elementary Reactions in Surface Photocatalysis[J]. Scientia Sinica(Chimica), 2018, 48(2): 114–126.
- [3] 陈海燕, 胡海平, 甘建昌, 等. 纳米 ZnO 可见光催化活性的改善及其降解性能[J]. 功能材料, 2021, 52(4): 4192–4200.
CHEN Haiyan, HU Haiping, GANG Jianchang, et al. Improvement of Visible Light Photocatalytic Activity of Nano ZnO and Its Performance for Organic Pollutants Degradations[J]. Journal of Functional Materials, 2021, 52(4): 4192–4200.
- [4] 胡丽君. 可见光下非贵金属改性 TiO₂ 负载于金属有机骨架对米氏凯伦藻的光催化灭活机制研究[D]. 曲阜: 曲阜师范大学, 2023.
HU Lijun. Photocatalytic Inactivation Mechanism of Non-Noble Metal Modified TiO₂ Supported on Organic Skeleton Against *Karenia mikimotoi* Under Visible Light[D]. Qufu: Qufu Normal University, 2023.
- [5] WU B W, XIAO L X, ZHANG M J, et al. Facile Synthesis of Dendritic-Like CeO₂/rGO Composite and Application for Detection of Uric Acid and Tryptophan Simultaneously[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2021, 296: 122023.
- [6] DAS A, PATRA M, MATHANKUMAR P, et al. Defect-Induced Visible-Light-Driven Photocatalytic and Photoelectrochemical Performance of ZnO-CeO₂ Nanoheterojunctions[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 858: 157730.
- [7] LI Z, JIN D, WANG Z H. Construction of CeO₂/CdSe-Diethylenetriamine Step-Scheme Heterojunction for Photocatalytic Hydrogen Production[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2021, 46: 6358–6368.
- [8] YANG J, LI L, FU F, et al. Construction of Z-Scheme Ag/AgCl/Bi₂WO₆ Photocatalysts with Enhanced Visible-Light Photocatalytic Performance for Gaseous Toluene Degradation[J]. Applied Surface Science, 2023, 610: 155598.
- [9] LIU J, WU W, TIAN Q Y, et al. Anchoring of Ag₆Si₂O₇ Nanoparticles on α -Fe₂O₃ Short Nanotubes as a Z-Scheme Photocatalyst for Improving Their Photocatalytic Performances[J]. Dalton Transactions, 2016, 45(32): 12745–12755.
- [10] 周俞辰, 李章, 刘梦月, 等. Ag 掺杂优化 g-C₃N₄ 结构及提升可见光降解性能的研究[J]. 材料导报, 2018, 32(增刊 2): 211–214.
ZHOU Yuchen, LI Zhang, LIU Mengyue, et al. Structure Engineered Ag-Doped g-C₃N₄ Catalysts for Enhanced Visible-Light Photo-Catalytic Degradation[J]. Materials Review, 2018, 32(S2): 211–214.
- [11] SUN D, ZHANG Y, LIU Y F, et al. In-Situ Homodispersely Immobilization of Ag@AgCl on Chloridized g-C₃N₄ Nanosheets as an Ultrastable Plasmonic Photocatalyst[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 384: 123259.
- [12] LI S Y, ZHANG M, QU Z H. Fabrication of Highly Active Z-Scheme Ag/g-C₃N₄-Ag-Ag₃PO₄ (110) Photocatalyst Photocatalyst for Visible Light Photocatalytic Degradation of Levofloxacin with Simultaneous Hydrogen Production[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 382(1): 122394.
- [13] LI G L, YANG C, HE Q G, et al. Ag-Based Photocatalytic Heterostructures: Construction and Photocatalytic Energy Conversion Application[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022, 10: 107374.
- [14] 苏肖彦. 基于 Fe/Ag 基复合异质结半导体光催化剂的制备及其性能研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2022.
SU Xiaoyan. Construction of Fe/Ag Heterojunction Photocatalyst and Study on Its Properties[D]. Xi'an: Shaanxi University of Science & Technology, 2022.
- [15] 刘军, 马楠柯, 李广利, 等. 盘状 α -Fe₂O₃/Ag/AgCl 复合纳米颗粒的可控制备及 LSPR 增强光催化应用[J]. 包装学报, 2019, 11(4): 24–31.
LIU Jun, MA Nanke, LI Guangli, et al. Controllable Synthesis and Enhanced LSPR Photocatalytic Activity of Disc-Like α -Fe₂O₃/Ag/AgCl Composite Nanoparticles[J]. Packaging Journal, 2019, 11(4): 24–31.
- [16] 臧慧敏, 梁凤英, 杜艳青, 等. Ag@AgCl/TiO₂/GO 催化剂制备及其光催化性能[J]. 工业催化, 2023, 31(5): 36–41.
ZANG Huimin, LIANG Fengying, DU Yanqing, et al. Preparation of Ag@AgCl/TiO₂/GO Photocatalyst and Its Photocatalytic Performance[J]. Industrial Catalysis,

2023, 31(5): 36–41.

of Catalysis, 2015, 36(12): 2155–2163.

- [17] XIONG Ting, ZHANG Huijun, ZHANG Yuxin, et al. Ternary Ag/AgCl/BiOIO₃ Composites for Enhanced Visible-Light-Driven Photocatalysis[J]. Chinese Journal

(责任编辑: 邓 彬)

Preparation of Ag/AgCl/CeO₂ Composite Nanomaterials and Photocatalytic Degradation of Their Organic Compounds Application Based on One-Pot Method

CHEN Yao, WANG Jinxuan, FANG Yanran, XIAO Lexin, YANG Chun, LIU Jun

(College of Life Sciences and Chemistry, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: The Ag/CeO₂ photocatalyst was prepared by one-pot method, and the Ag/AgCl/CeO₂ composite was further prepared by in-situ oxidation method. The structure and morphology of the Ag/AgCl/CeO₂ composite nanomaterials were characterized by XRD and SEM. The photocatalytic properties of the composites were tested with organic dyes such as Orange II, Rhodamine 6G and temptation Red. The results showed that Ag/AgCl/CeO₂ composite had the best photocatalytic performance when AgCl accounted for 80% of Ag/AgCl. After 6 min of simulated sunlight irradiation by xenon lamp, 93% of orange II could be degraded, and the degradation rate of Orange II could reach more than 90% within 8 min of 4 cycles. About 90% Rhodamine 6G and temptation Red can be degraded after 60 min of UV-VIS mixed light. The excellent photocatalytic activity of Ag/AgCl/CeO₂ composites is mainly due to the localized surface plasmon resonance (SPR) of the precious metal Ag effects and metal/semiconductor heterostructure.

Keywords: one-pot method; Ag/CeO₂; precious metal photocatalyst; Ag/AgCl