

# Ag/RGO@DE 复合微粒的制备及光催化 还原对硝基苯酚

王尚霞, 安静, 殷蓉, 罗青枝, 李雪艳, 王德松

(河北科技大学理学院, 河北石家庄 050018)

**摘要:**为了有效还原污染水中的硝基化合物,采用原位法制备了具有高效催化活性的纳米银/还原氧化石墨@硅藻土(Ag/RGO@DE)复合微粒。利用 SEM, XRD, XPS 和 FTIR 等测试方法对所制备复合微粒的形貌、微观结构和组成进行了表征,采用 UV-vis DRS, PL 和光电流等测试分析了复合微粒的光电性能,以对硝基苯酚还原作为模型反应,考察了不同银和 RGO 负载量对 Ag/RGO@DE 复合微粒光催化性能的影响。结果显示, RGO 为片层结构, 纳米银颗粒分散于 RGO 和硅藻土 DE 表面及片层间, 为面心立方晶型; 纳米银的引入显著提高了 RGO 基体对可见光的吸收及其光生电子-空穴对的分离效率; 当银质量分数为 2.5%, RGO 质量分数为 26.6% 时, Ag/RGO@DE 表现出最佳的光催化还原活性。因此, Ag/RGO@DE 复合微粒具有良好的光催化稳定性, 对 4-NP 的还原反应具有高效催化活性。

**关键词:**聚合物基复合材料; 还原氧化石墨; 纳米银; 硅藻土; 对硝基苯酚; 光催化还原

中图分类号: TQ317.3 文献标志码: A

## Preparation of Ag/RGO@DE nanocomposite particles and photocatalytic reduction of *p*-nitrophenol

WANG Shangxia, AN Jing, YIN Rong, LUO Qingzhi, LI Xueyan, WANG Desong

(School of Science, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang, Hebei 050018, China)

**Abstract:** In order to effectively reduce nitro compounds in contaminated water, Ag/RGO@DE nanocomposite particles with high catalytic activity are prepared with an in-situ synthesis method. The morphology, microstructure and composition of as-prepared Ag/RGO@DE nanocomposite particles are characterized by SEM, XRD, XPS and FTIR, and the photoelectric property of the Ag/RGO@DE nanocomposite particles is characterized by UV-vis DRS, PL and photocurrent. The influence of different Ag and RGO load on catalytic activities of Ag/RGO@DE nanocomposite particles are examined by using the reduction of 4-NP as a model reaction. The results show that the RGO has lamellar structure, while the silver nanoparticles are face-centered cubic crystallites dispersing on the surface or between the lamellar of the RGO and diatomite. The visible-light absorption and electron-hole separation efficiency of RGO are improved by the introduction of silver nanoparticles. When the mass fraction of Ag is 2.5% and

收稿日期: 2019-01-25; 修回日期: 2019-03-11; 责任编辑: 张士莹

基金项目: 国家自然科学基金(51203042); 河北省自然科学基金(E2016208030)

第一作者简介: 王尚霞(1993—), 女, 河北沧州人, 硕士研究生, 主要从事纳米复合材料方面的研究。

通信作者: 王德松教授。E-mail: dswang06@126.com

王尚霞, 安静, 殷蓉, 等. Ag/RGO@DE 复合微粒的制备及光催化还原对硝基苯酚[J]. 河北科技大学学报, 2019, 40(2): 125-132.

WANG Shangxia, AN Jing, YIN Rong, et al. Preparation of Ag/RGO@DE nanocomposite particles and photocatalytic reduction of *p*-nitrophenol[J]. Journal of Hebei University of Science and Technology, 2019, 40(2): 125-132.

the mass fraction of RGO is 26.6%, the Ag/RGO@DE nanocomposite demonstrates the best photocatalytic activity. Ag/RGO@DE nanocomposite particles have satisfying stability and high catalytic activity for the reduction of 4-NP.

**Keywords:** polymer composites; reduced graphene oxide; silver nanoparticles; diatomite; *p*-nitrophenol; photocatalytic reduction

芳香族化合物是常见的有机污染物,通常存在于工农业废水中。其中,对硝基苯酚(4-NP)具有高毒性<sup>[1]</sup>,在水中性质稳定,在自然界难以降解。而4-NP的还原产物对氨基苯酚(4-AP)具有低毒性、易降解,是合成止痛剂和退热剂等药物的中间体<sup>[2]</sup>。因此,将4-NP高效还原为4-AP对治理污染及工业生产有重要的现实意义<sup>[3]</sup>。目前,将4-NP转化为4-AP的方法主要有吸附法<sup>[4]</sup>、化学氧化法<sup>[5]</sup>、微生物降解法<sup>[6]</sup>以及电化学处理法<sup>[7]</sup>等,但这些方法中存在催化剂不易回收、能耗大、转化率较低和成本高等缺陷。合成对4-NP具有高效催化还原活性的催化剂是亟待解决的关键问题。

近年来,能耗低且效率高的半导体光催化技术逐渐被应用于环境污染治理领域<sup>[8]</sup>。石墨烯是一种新型碳材料,具有独特的二维平面结构。与普通碳材料相比,石墨烯具有导电性能好、比表面积大、耐酸碱和耐高温等特性<sup>[9]</sup>。据报道,将石墨烯与具有等离子体共振效应的贵金属(如银、铂、金等)复合,得到纳米复合催化剂,可实现硝基化合物的高效还原<sup>[10-11]</sup>。石墨烯作为载体,其片层结构可实现对纳米颗粒的物理隔离,从而防止其团聚,增加催化剂的比表面积。此外,石墨烯还具有优异的导电性能,为贵金属中电子的传输提供良好的通道,进而提高催化剂的活性<sup>[12-15]</sup>。与其他贵金属相比,纳米银具有催化活性高且价格低廉的优点,在催化领域用途广泛。研究者发现,纳米银对硝基化合物的还原具有优良的催化活性<sup>[16]</sup>。MARYAMI等<sup>[17]</sup>将纳米银负载在还原氧化石墨(RGO)上制备Ag/RGO复合材料,其对4-NP的催化还原效果显著,但纳米银的负载量较大,且分散不均匀。因此,单一的RGO对纳米银的保护作用有限,需要引入其他组分来实现纳米银的均匀分散。BAPPI等<sup>[18]</sup>采用一锅水热法成功合成了Ag/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-RGO纳米复合材料,将其应用于硝基芳烃的转化,得到高产率的胺。但高纯 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的合成较为复杂,因此引入简单易得的纳米颗粒保护剂在Ag/RGO复合催化剂的制备中至关重要。

笔者以还原氧化石墨为原料,硝酸银为银源,硅藻土为分散剂,采用液相化学还原法制备Ag/RGO@DE复合微粒。催化实验显示,Ag/RGO@DE复合微粒对4-NP的还原反应具有高效催化活性。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料

硝酸银(AgNO<sub>3</sub>),分析纯,天津东隆化工技术开发有限公司提供;对硝基苯酚,分析纯,阿拉丁试剂有限公司提供;硝酸钠、双氧水(体积分数30%,下同)、氯化钡、硅藻土、无水乙醇、硼氢化钠,分析纯,天津市永大化学试剂有限公司提供;高锰酸钾,分析纯,天津市博迪化工有限公司提供;鳞片石墨,分析纯,阿法埃莎(天津)化学有限公司提供。

### 1.2 还原氧化石墨(RGO)的制备

氧化石墨(GO)采用HUMMERS法<sup>[19]</sup>,用鳞片石墨为原料制备而得。取0.5 g GO放入烧杯中,加入500 mL水,在细胞粉碎机中进行超声分散,然后转移至四口瓶中,加入5.0 g NaBH<sub>4</sub>,于100 °C条件下持续搅拌反应8 h。反应结束后经洗涤、干燥、研磨得到RGO粉末。

### 1.3 Ag/RGO@DE复合微粒的制备

取0.259 g硅藻土(DE)放入锥形瓶中,加入38 mL无水乙醇和2 mL水,于50 °C搅拌30 min。然后加入一定量的RGO超声30 min,在搅拌条件下先后逐滴滴加2 mL一定浓度的NaBH<sub>4</sub>和AgNO<sub>3</sub>溶液,然后在避光条件下继续搅拌30 min,最后置于真空烘箱中浸渍2 h。反应结束后经洗涤、烘干、研磨得到Ag/RGO@DE复合物的固体粉末,标记为AgRD。与上述方法相同,不滴加NaBH<sub>4</sub>和AgNO<sub>3</sub>溶液制备RGO@DE复合微粒,标记为RD。通过上述制备方法,改变硝酸银浓度,制备一系列Ag/RGO@DE复合微粒,标记为AgRD-X(X为银的质量分数);改变RGO用量,制备一系列Ag/RGO@DE复合微粒,标记为AgRD-(Y)(Y为RGO的质量分数)。

### 1.4 Ag/RGO@DE的光催化活性

分别取50 mL浓度为0.002 5 mol/L的4-NP水溶液和50 mL浓度为0.25 mol/L的NaBH<sub>4</sub>水溶液,

置于 300 mL 烧杯中,混合均匀后加入 20 mg Ag/RGO@DE,持续搅拌。将装有 400 nm 滤光片的 300 W 氙灯光源作为模拟太阳光源,在此光源的照射下完成 4-NP 的还原。按照一定的时间间隔,从烧杯中依次取出 1 mL 反应溶液并测定紫外-可见吸收光谱(UV-vis),以此检测 4-NP 吸收峰在催化过程中的变化情况。

### 1.5 Ag/RGO@DE 的微观结构及性能

采用日本电子公司的场发射扫描电镜(SEM,HITACHI生产的 S-4800-I 型),观察 Ag/RGO@DE 复合微粒的表面形貌。

采用 X 射线衍射仪(XRD,日本 Rigaku 公司 D/max 2500 型),对 Ag/RGO@DE 晶体的微观结构进行表征。测试仪采用 Cu 靶、 $K\alpha$  射线, $\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$ ,扫描速度  $0.05^\circ/\text{s}$ 。样品的平均粒径  $d$  可利用 Scherrer 公式由最强衍射峰(111)晶面的半高宽  $\beta$  求得<sup>[20]</sup>: $d=K\lambda/(\beta\cos\theta)$ 。式中: $d$  为样品的平均粒径(nm); $\beta$  为最强衍射峰的半高宽; $K$  为 Scherrer 常数,当  $\beta$  为半高宽时, $K=0.94$ ; $\theta$  为衍射角( $^\circ$ )。

X 射线光电子能谱(XPS,PHI-1600 型,美国 Perkin Elmer 公司)可用于分析复合微粒表面的元素组成。光电子能谱仪以 Mg- $K\alpha$  为 X 射线激发源,测试电压为 15 kV,功率为 250 W。采用傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)-Raman 光谱仪联用设备(日本 Shimadzu 公司 Prestige-21 型)测定 Ag/RGO@DE 复合微粒的化学组成,测定时将 Ag/RGO@DE 与 KBr 粉末混合后研磨并压制成薄片。采用紫外-可见分光光度计(UV-vis,Shimadzu 公司产 UV-2550 PC 型)测定 Ag/RGO@DE 在紫外-可见光区的光谱特性和吸收性能。采用荧光发射光谱仪(英国 Edinburgh 公司 FS5-TCSPC 型)测定 Ag/RGO@DE 复合微粒的荧光光谱(PL)。以 0.2 mol/L 的  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液作为电解液,氙灯作为发光光源,电化学工作站(中国 CHI660E,CHI)作为测试系统,工作电极为 Ag/RGO@DE 或 RGO,对电极和参比电极分别为铂和 Ag/AgCl,测定 Ag/RGO@DE 和 RGO 中的光电流。

## 2 结果与讨论

### 2.1 Ag/RGO@DE 复合微粒的形貌和微观结构

纯 RGO 和 Ag/RGO@DE 复合微粒的扫描电镜图以及 EDS 图如图 1 所示。从图 1 a)可以观察到 RGO 的片层堆积结构;从图 1 b)可以看出,加入硅藻土后在一定程度上打开了 RGO 的片层结构,而且表面相对粗糙,散布着一些白色的固体小颗粒,推测有可能是表面附着的纳米银粒子。图 1 c)为 Ag/RGO@DE 的 EDS 谱图,含有 C,O,Si 和 Ag 共 4 种元素,Ag 的原子数含量仅为 0.44%。

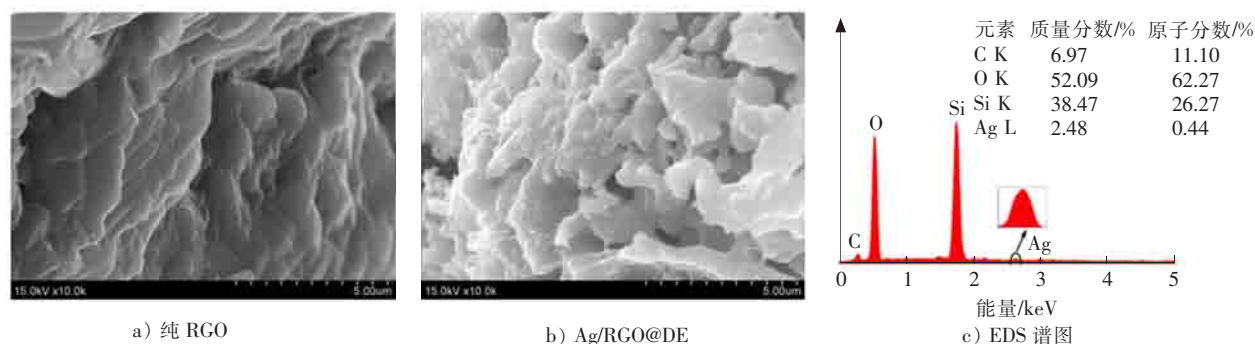


图 1 扫描电镜照片以及 EDS 图

Fig.1 SEM and EDS micrographs

采用 XRD 测定 Ag/RGO@DE 复合微粒的晶粒尺寸和晶型结构。图 2 为纯 GO,RGO 和不同银含量的 Ag/RGO@DE 的 XRD 图谱。GO 在衍射角为  $10.5^\circ$  位置处出现其特征衍射峰,相应的层间距为 0.838 nm。RGO 在衍射角为  $25.3^\circ$  位置处出现了 RGO 的特征衍射峰,且其相应的层间距为 0.351 nm,这表明 GO 已被成功还原成 RGO;此宽峰还表明 RGO 纳米片被剥离成单层或几层,并产生了新的晶格结构<sup>[21]</sup>。从 RGO@DE 复合微粒的 XRD 图谱中可以明显看到 2 个较强的衍射峰,分别出现在衍射角为  $21.7^\circ$  和  $35.9^\circ$  位置处,对应  $\text{SiO}_2$  (PDF # 01-082-0512) 的(101)和(112)晶面。从 Ag/RGO@DE 复合微粒的 XRD 图谱中可以看到 4 个较强衍射峰,分别出现在衍射角为  $38.2^\circ$ ,  $44.3^\circ$ ,  $64.6^\circ$  和  $77.5^\circ$  位置处,对应面心立方 Ag (PDF # 01-071-

3762)的(111),(200),(220)和(311)晶面。经计算,纳米银粒子的平均粒径小于20 nm。

图3 a)为GO,RGO以及不同银含量的Ag/RGO@DE复合微粒的FTIR图谱。GO的红外光谱在 $3\ 000\sim 3\ 600\text{ cm}^{-1}$ 范围内的宽峰来自于表面缔合水的一OH吸收峰;在 $1\ 732.3, 1\ 626.2$ 和 $1\ 057.6\text{ cm}^{-1}$ 处出现的吸收峰分别对应O—C=O,C=O和C—O的伸缩振动<sup>[22]</sup>。RGO的红外光谱中, $1\ 732.3, 1\ 626.2$ 和 $1\ 057.6\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰明显减弱,说明GO中的含氧基团大部分被还原。从DE的红外光谱曲线可以看出,其在 $1\ 089.7, 794.1$ 和 $479.4\text{ cm}^{-1}$ 处出现的吸收峰分别对应Si—O—Si的伸缩振动峰、弯曲振动峰和摇摆振动峰<sup>[23-25]</sup>。对比RGO@DE复合物的红外光谱可以看出,不同银含量的Ag/RGO@DE复合微粒的吸收峰无变化,说明纳米银粒子的引入未改变RGO的基体结构。

完整的石墨烯片层全部是由碳原子六元环组成的,在拉曼图谱中出现特征峰(G峰)由石墨基面产生。当石墨烯片层被破坏或者出现缺陷时会出现缺陷峰(D峰),由 $\text{sp}^3$ 碳原子振动产生。从图3 b)可以看出,在纯RGO和Ag/RGO@DE的拉曼图谱中出现了2个峰,位于 $1\ 341\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\ 585\text{ cm}^{-1}$ 处,分别对应于D峰和G峰<sup>[26-27]</sup>;而在Ag/RGO@DE的拉曼图谱中又出现了一个峰,位于 $1\ 058\text{ cm}^{-1}$ 处,这是 $\text{SiO}_2$ 的特征峰,说明硅藻土成功地负载在了复合材料上。此外,可以看出Ag/RGO@DE的Raman信号比纯RGO的信号强很多,这是由于石墨烯表面负载的纳米银粒子增强了表面拉曼散射效应引起的<sup>[28]</sup>。

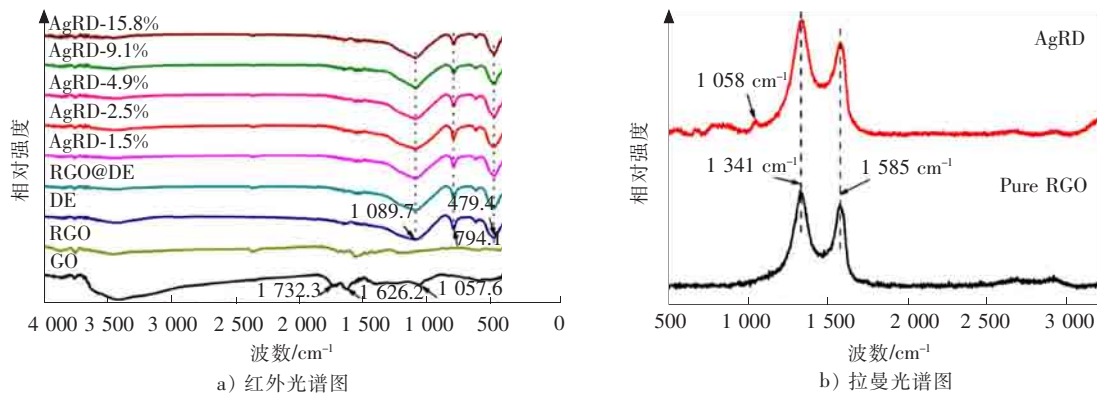


图3 GO,RGO和不同银含量的Ag/RGO@DE的红外光谱图以及RGO和Ag/RGO@DE的拉曼光谱图

Fig.3 FTIR spectra of GO,RGO and Ag/RGO@DE with different silver content, Raman spectra of RGO and Ag/RGO@DE

## 2.2 Ag/RGO@DE的表面元素分析

XPS能谱能提供样品表面的化学组成信息。纯RGO和Ag/RGO@DE复合微粒的XPS谱见图4。纯RGO中仅含有C和O两种元素,而Ag/RGO@DE中含有C,O,Si和Ag共4种元素。其中C和O元素由RGO提供,Si元素由硅藻土提供,Ag元素来源于单质银。Ag的分峰图中 $367.9\text{ eV}$ 和 $373.9\text{ eV}$ 处的2个峰对应于纳米银的 $3d_{5/2}$ 和 $3d_{3/2}$ 的结合能,表明复合微粒中纳米银晶的存在。

## 2.3 Ag/RGO@DE的光性能

GO,RGO以及不同银含量Ag/RGO@DE复合微粒的紫外可见漫反射吸收光谱如图5所示。图5 a)显示GO和RGO在紫外和可见光区有较强的光响应,并且相比GO而言,RGO在可见光区的光响应更强。由于DE几乎为白色,导致复合物在可见光区的光响应有所降低。从图5 b)可以看出,在 $350\sim 400\text{ nm}$ 之间

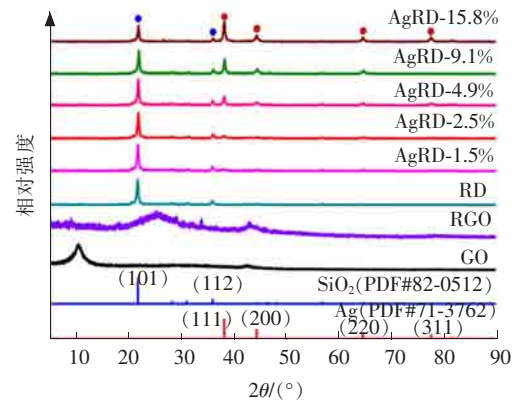


图2 GO,RGO和不同银含量的Ag/RGO@DE复合微粒的XRD图谱

Fig.2 XRD patterns of GO, RGO and Ag/RGO@DE nano-composite particles with different silver content

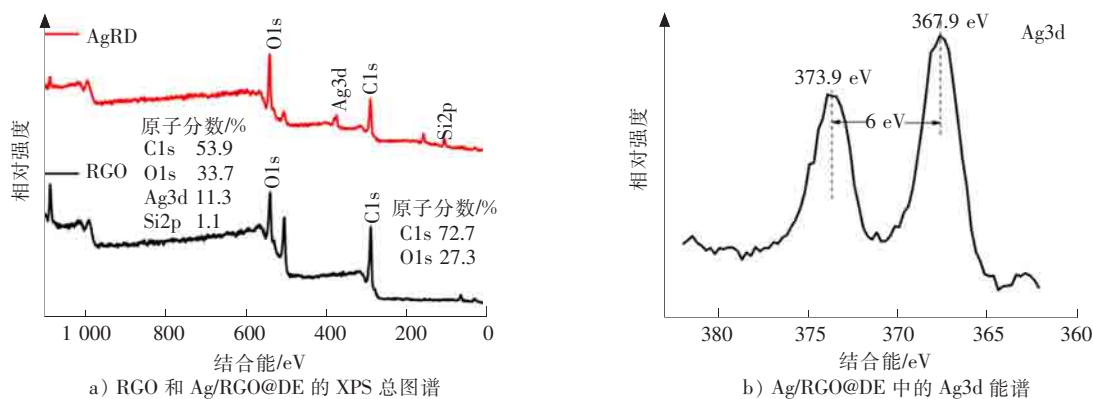


图 4 RGO 和 Ag/RGO@DE 的 XPS 总图谱和 Ag/RGO@DE 中的 Ag3d 能谱  
Fig.4 XPS survey spectra of RGO and Ag/RGO@DEXPS and spectra for Ag3d of Ag/RGO@DE

的响应峰是 Ag/RGO@DE 复合微粒中 Ag 粒子的等离子共振吸收峰<sup>[29]</sup>。当银含量为 2.5% (质量分数,下同)时,Ag/RGO@DE 在紫外和可见光区范围内的光响应最强,这与一级动力学速率图的结果一致。图 5 b)为不同银含量的 Ag/RGO@DE 在 300~550 nm 范围内的光谱图,图中显示,样品 AgRD-2.5% 的紫外-可见光响应最强,而随着银含量的增加,光响应反而下降,说明高含量的银粒子发生了不同程度的团聚。

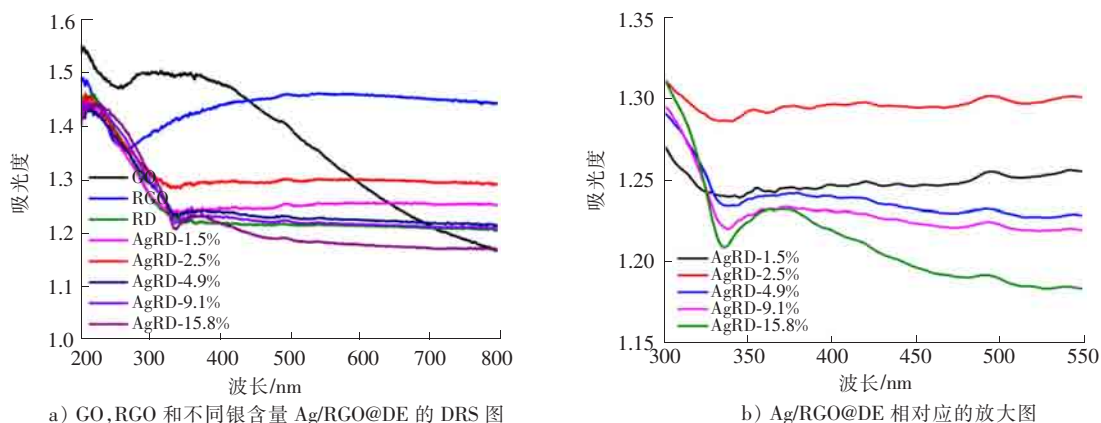


图 5 GO, RGO 和不同银含量 Ag/RGO@DE 的 DRS 图及 Ag/RGO@DE 相对应的放大图  
Fig.5 UV-vis DRS spectra of GO, RGO and Ag/RGO@DE with different silver content and the amplified DRS spectra of Ag/RGO@DE

图 6 为 RGO 和 Ag/RGO@DE 复合微粒的荧光光谱图。纯 RGO 和 Ag/RGO@DE 复合微粒的主要发射峰集中在 400~550 nm 波长附近,发射峰的产生归因于光生 e<sup>-</sup> 和 h<sup>+</sup> 的复合<sup>[30]</sup>。Ag/RGO@DE 的荧光光谱峰的强度显著低于 RGO 的荧光光谱强度,说明负载纳米 Ag 后 RGO 表面的光生 e<sup>-</sup> 和 h<sup>+</sup> 复合几率与纯 RGO 相比明显降低,从而显著提高了光生电子的转移速率,即光生电子-空穴的分离效率显著提高,从而提高了复合微粒的光催化活性。

### 2.4 Ag/RGO@DE 复合微粒的电化学性能

采用光电流对 RGO 和 Ag/RGO@DE 样品进行分析,是研究其反应机理的一种方法<sup>[31-32]</sup>。图 7 为纯 RGO 和 Ag/RGO@DE 复合微粒的光电流谱图。当可

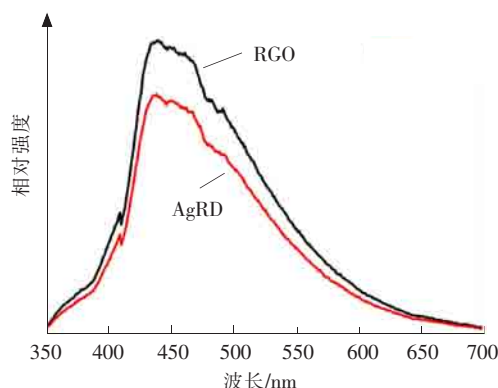


图 6 RGO 和 Ag/RGO@DE 的荧光光谱图  
Fig.6 PL spectra of RGO and Ag/RGO@DE composites

见光源分别照射在纯 RGO 和 Ag/RGO@DE 复合微粒时,Ag/RGO@DE 会产生比纯 RGO 更强的光电流。因此,与纯 RGO 相比较,Ag/RGO@DE 复合微粒中的光生电子-空穴对的分离效率得到了显著提高。

**2.5 Ag/RGO@DE 复合微粒光催化还原 4-NP 的性能**

通过光催化还原 4-NP 的实验,分析不同 Ag 含量以及不同 RGO 含量 Ag/RGO@DE 复合微粒的催化活性。该反应体系为碱性,因此可拟作一级反应<sup>[33]</sup>。吸光度  $A$  和时间  $t$  的关系符合式(1),式中的  $k$  值对应于 4-NP 光催化还原反应的速率。

$$\ln(A_0/A) = \ln(c_0/c) = kt \quad (1)$$

式中: $A$  为反应体系的吸光度; $c$  为体系中 4-NP 的浓度。

RGO 浓度和 AgRD-2.5%样品催化还原 4-NP 反应过程的紫外-可见吸收光谱图见图 8 a)和图 8 b),不同纳米银含量和不同 RGO 含量的 Ag/RGO@DE 催化还原 4-NP 反应的  $\ln(c_0/c) \sim t$  关系图见图 8 c)和图 8 d),根据 400 nm 处紫外-可见光吸收峰的强度数据可计算得到  $\ln(c_0/c) \sim t$  的准一级反应动力学模型图。图 8 显示,Ag/RGO@DE 光催化 4-NP 还原反应的速率随着纳米银或 RGO 含量的增加先增大后减小,其中当 Ag 含量为 2.5%,RGO 含量为 26.6%时,对应系列的 Ag/RGO@DE 样品表现出最佳的光催化活性。这是由于当 Ag 含量和 RGO 含量过高时自身存在团聚现象,不利于分散,导致催化剂的活性降低。纯 RGO 和

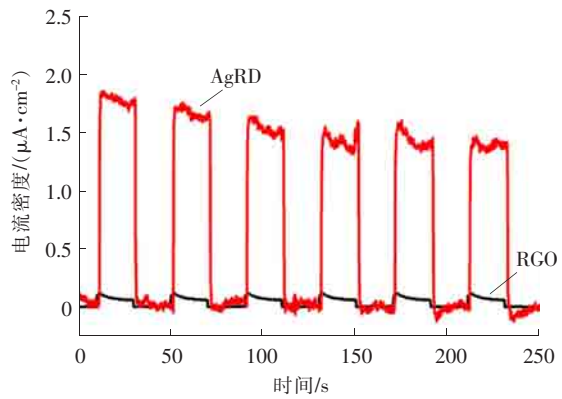


图 7 纯 RGO 和 Ag/RGO@DE 的瞬态光电流谱图

Fig.7 Transient photocurrent responses of RGO and Ag/RGO@DE

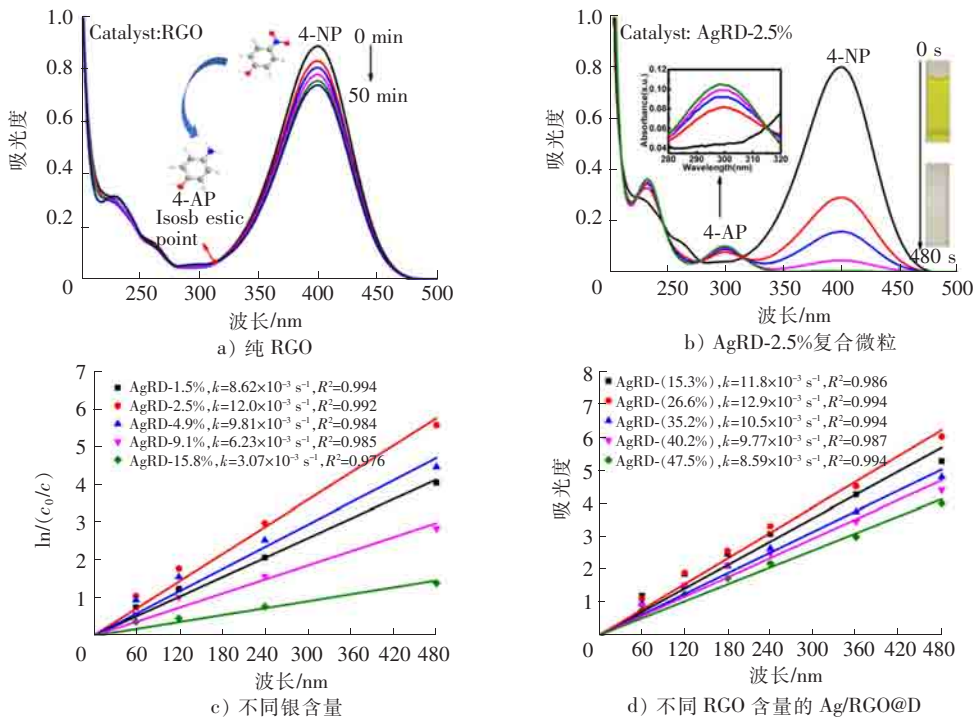


图 8 纯RGO 和 AgRD-2.5%复合微粒的紫外可见吸收光谱图以及不同银含量、不同 RGO 含量的 Ag/RGO@DE 光催化还原 4-NP 的  $\ln(c_0/c) \sim t$  关系图

Fig.8 UV-vis absorption spectra of pure RGO and AgRD-2.5%,plots of  $\ln(c_0/c)$  versus time for photocatalytic reduction of 4-NP usingAg/RGO@DE composites with different Ag contents or RGO contents as the catalysts

AgRD-2.5%样品无光和可见光催化还原 4-NP 的准一级动力学速率常数列于表 1 中。表 1 显示, AgRD-2.5%复合微粒的可见光催化活性( $k = 12.0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ )为纯 RGO( $k = 0.067 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ )的 179 倍,因此,负载纳米银后的 RGO 的光催化活性得到了显著提高。此外,可见光下催化剂的活性约为无光条件下( $k = 3.1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ )的 3.9 倍。此结果表明,4-NP 的还原反应并不是简单的化学催化还原,同时还发生了光催化还原。

图 9 为 AgRD-2.5%在可见光下催化还原 4-NP 的循环稳定性测试结果,Ag/RGO@DE 纳米复合微粒可以通过过滤分离并重复应用于光催化还原反应。图 9 a)显示,Ag/RGO@DE 复合光催化剂具有较高的循环稳定性。图 9 b)显示,可见光照射下的催化还原反应在经过 5 个循环后,4-NP 的还原效率依然不低于 96%。可见,Ag/RGO@DE 在 4-NP 光催化还原为 4-AP 的反应中具有优良的循环稳定性。

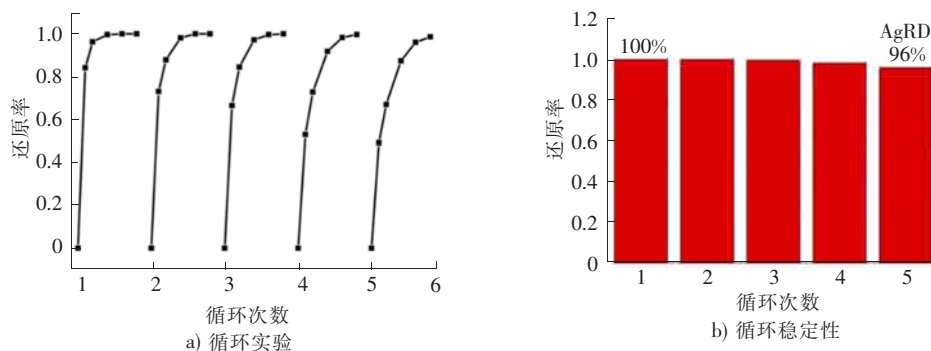


图 9 AgRD-2.5%样品在可见光下催化还原 4-NP 的循环实验及其循环稳定性

Fig.9 Cycling tests and reusability of AgRD-2.5% as the photocatalyst for the reduction of 4-NP under visible light

### 3 结 论

1)以硝酸银作为银源,采用化学还原法制备了 Ag/RGO@DE 复合微粒,以 4-NP 的还原为光催化模型反应,对所制备的复合微粒的催化性能测试,探究出复合光催化剂最佳载银量为 2.5%,最佳 RGO 含量为 26.6%。

2)在 SEM 下 RGO 呈片层状结构,层间距约为 0.351 nm;纳米银均匀分布于复合微粒中,在复合微粒表面的负载率仅为 0.44%;纳米银为面心立方晶型结构,平均粒径小于 20 nm。

3)银的负载改变了 RGO 的电化学性质,提高了其光生电子-空穴的分离效率,更有利于纳米银接收电子,提高了电子传输速率,从而提升了复合催化剂的光催化性能。因此,Ag/RGO@DE 复合微粒的高效光催化活性是在纳米粒子保护剂硅藻土的存在下纳米 Ag 和 RGO 协同作用的结果。

4)此方法的缺陷是在液相中制备纳米银,由于银离子在流动相中更易迁移和团聚,得到的颗粒尺寸较大。后续研究有望采用固相化学还原来缩小银粒子的粒径,并在保持同样催化效果的基础上减少银的负载量。

### 参考文献/References:

- [1] DONG Zhengping, LE Xuandong, LI Xinlin, et al. Silver nanoparticles immobilized on fibrous nano-silica as highly efficient and recyclable heterogeneous catalyst for reduction of 4-nitrophenol and 2-nitroaniline[J]. Appl Catal, B, 2014, 158/159: 129-135.
- [2] GIANCANE G, BOROVKOV V, NOUE Y, et al. Synanti conformation switching of a bis-porphyrin derivative at the air-water interface and in the solid state as an effective tool for chemical sensing [J]. Soft Matter, 2013, 9(7): 2302-2307.
- [3] HERVÉS P, PÉREZ-LORENZO M, LIZ-MARZÁN L M, et al. Catalysis by metallic nanoparticles in aqueous solution: Model reactions [J]. Chemical Society Reviews, 2012, 41(17): 5577-5587.
- [4] 孟启,周峰,舒斌斌,等. PS-Cy 和 PS-Acyl-Cy 树脂的制备及其吸附对硝基苯酚[J].合成树脂及塑料,2015,32(3):44-48. MENG Qi, ZHOU Feng, SHU Binbin, et al. Preparation and adsorption to *p*-nitrophenol of PS-Cy and PS-Acyl-Cy resins [J]. Synthetic Resin and Plastic, 2015, 32(3): 44-48.
- [5] 刘秀华,傅依备,谢云,等. Au/TiO<sub>2</sub> 薄膜的制备及其光催化氧化对硝基苯酚的性能[J].催化学报,2006,27(6):532-536.

- LIU Xiuhua, FU Yibei, XIE Yun, et al. Preparation of Au/TiO<sub>2</sub> film and its photocatalytic performance for oxidation of *p*-nitrophenol [J]. Journal of Catalysis, 2006, 27(6):532-536.
- [6] 任磊,史延华,贾阳,等. 菌株 *Arthrobacter sp.* CN<sub>2</sub> 降解对硝基苯酚的特性与动力学[J]. 环境科学, 2015, 36(5):1757-1762.  
REN Lei, SHI Yanhua, JIA Yang, et al. Biodegradation characteristics and kinetics of *p*-nitrophenol by strain *Arthrobacter sp.* CN<sub>2</sub>[J]. Environmental Science, 2015, 36(5): 1757-1762.
- [7] 腾文娟,毛信表,马淳安. 活性碳载碳化钨复合材料的制备及其对对硝基苯酚的电催化性能[J]. 化工学报, 2010, 61(5):1313-1318.  
TENG Wenjuan, MAO Xinbiao, MA Chunan. Preparation and electrocatalytic activity of WC/C composite for *p*-nitrophenolelectroreduction [J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2010, 61(5): 1313-1318.
- [8] 黄冬根,莫壮洪,全水清,等. 石墨烯/纳米 TiO<sub>2</sub> 复合材料的制备及光催化还原性能 [J]. 复合材料学报, 2016, 33(1):155-162.  
HUANG Donggen, MO Zhuanghong, QUAN Shuiqing, et al. Preparation and photocatalytic reduction performance of graphene/nano TiO<sub>2</sub> composites [J]. Acta Meteriae Compositae Sinica, 2016, 33(1):155-162.
- [9] 朱海彬,张纪梅,范咏梅,等. 石墨烯复合材料在催化应用中的研究进展 [J]. 现代化工, 2018, 38(2): 43-46.  
ZHU Haibin, ZHANG Jimei, FAN Yongmei, et al. Progress of graphene composites in catalytic applications [J]. Modern Chemical Industry, 2018, 38(2): 43-46.
- [10] WANG Zhimin, XU Cuilian, LI Xin, et al. In situ green synthesis of Ag nanoparticles on teapolyphenols-modified graphene and their catalytic reduction activity of 4-nitrophenol [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects, 2015, 485: 102-110.
- [11] QUSTI A H, MOHAMED R M, ABDELSALAM M. Photocatalytic synthesis of aniline from nitrobenzene using Ag-reduced graphene oxide nanocomposite [J]. Ceramics International, 2014, 40: 5539-5546.
- [12] ZHAO Wei, LI Jinhai, WEI Zhongbo, et al. Fabrication of a ternary plasmonic photocatalyst of Ag/AgVO<sub>3</sub>/RGO and its excellent visible-light photocatalytic activity [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015, 179: 9-20.
- [13] VASILAKI E, GEORGAKI I, VERNARDOU D, et al. Ag-loaded TiO<sub>2</sub>/reduced graphene oxide nanocomposites for enhanced visible-light photocatalytic activity [J]. Applied Surface Science, 2015, 353: 865-872.
- [14] LI X Y, ZHENG S Z, ZHANG C Q, et al. Synergistic promotion of photocatalytic performance by core@shell structured TiO<sub>2</sub>/Au@RGO ternary photocatalyst [J]. Molecular Catalysis, 2017, 438: 55-65.
- [15] SIM L C, LEONG K H, SARAVANAN P, et al. Rapid thermal reduced graphene oxide/Pt - TiO<sub>2</sub> nanotube arrays for enhanced visible-light-driven photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> [J]. Applied Surface Science, 2015, 358: 122-129.
- [16] CHI Yue, TU Jinchun, WANG Minggang, et al. One-pot synthesis of ordered mesoporous silver nanoparticle/carbon composites for catalytic reduction of 4-nitrophenol [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2014, 423: 54-59.
- [17] MARYAMI M, NASROLLAHZADEH M, MEHDIPOUR E, et al. Preparation of the Ag/RGO nanocomposite by use of abutilon hirtum leaf extract: A recoverable catalyst for the reduction of organic dyes in aqueous medium at room temperature [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2016, 41: 21236-21245.
- [18] BAPPI P, DEBRAJ D, PURKAYASTH A, et al. Facile one-pot strategy to prepare Ag/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> decorated reduced graphene oxide nanocomposite and its catalytic application in chemo-selective reduction of nitroarenes [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 681: 316-323.
- [19] WILLIAM S, HUMMERS J, RICHARD E. Preparation of graphitic oxide [J]. Am Chem Soc, 1958, 80: 1339-1341.
- [20] SCHERRER P. Estimation of size and internal structure of colloidal particles by means of Rontgen [J]. Nachr Ges, 1918, 2: 96-100.
- [21] RATHNAYAKE R M N M. Synthesis of graphene oxide and reduced graphene oxide by needle platy natural vein graphite [J]. Applied Surface Science, 2017, 393: 309-315.
- [22] WANG Zhimin, XU Cuilian, LI Xin, et al. In situ green synthesis of Ag nanoparticles on tea polyphenols-modified graphene and their catalytic reduction activity of 4-nitrophenol [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects, 2015, 485: 102-110.
- [23] YUAN Jian, CHEN Mingxia, SHI Jianwei, et al. Preparations and photocatalytic hydrogen evolution of N-doped TiO<sub>2</sub> from urea and titanium tetrachloride [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2006, 31: 1326-1331.
- [24] AN Nihong, ZHANG Wenlong, YUAN Xiaoling, et al. Catalytic oxidation of formaldehyde over different silica supported platinum catalysts [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 215/216: 1-6.
- [25] KOVTYUKHOVA N I, OLLIVIER P J, MARTIN B R, et al. Layer-by-layer assembly of ultrathin composite films from micron-sized graphite oxide sheets and polycations [J]. Chem Mater, 1999, 11: 771-778.
- [26] AL-NAFIEY A, KUMAR A. Nickel oxide nanoparticles grafted on reduced graphene oxide (RGO/NiO) as efficient photocatalyst for reduction of nitroaromatics under visible light irradiation [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2017, 336: 198-207.
- [27] CHIEU T C, DRESSELHAUS M S, ENDO M. Raman studies of benzene-derived graphite fibers [J]. Physical Review B, 1982, 26(10): 5867-5877.
- [28] HUI K S, HUI K N, DINH D A, et al. Green synthesis of dimension-controlled silver nanoparticle-graphene oxide with in situ ultrasonication [J]. Acta Mater, 2014, 64: 326-332.
- [29] 安静,郭桂真,罗青枝,等. 载银壳聚糖接枝香草醛胶乳的制备及抗菌性 [J]. 河北科技大学学报, 2016, 37(4): 357-363.  
AN Jing, GUO Guizhen, LUO Qingzhi, et al. Preparation and antibacterial activity of silver-loaded chitosan grafted vanillin latex [J]. Journal of Hebei University of Science and Technology, 2016, 37(4): 357-363.
- [30] LUO Qingzhi, YANG Xiaolian, WANG Desong, et al. Facile preparation of well-dispersed ZnO/cyclized polyacrylonitrilenanocomposites with highly enhanced visible-light photocatalytic activity [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 204: 304-315.