

# 银纳米颗粒的绿色合成及其对四溴双酚 A 光催化降解的性能研究

李文杰, 虞盛松, 陈洁洁

(中国科学技术大学应用化学系, 安徽合肥 230026)

**摘要:** 银纳米颗粒(AgNPs)具有表面等离子体共振效应,对光催化反应具有显著的增强作用,但其合成通常需要额外的有机试剂作为还原剂,并且在无配体条件下 AgNPs 极易团聚.本工作在模拟太阳光下,利用环境水介质中广泛存在的天然有机质腐殖酸(HA)原位还原银离子( $\text{Ag}^+$ )形成稳定的 AgNPs,对水中典型有机卤代污染物四溴双酚 A(TBBPA)具有优异的光催化降解效果.当 HA 和  $\text{Ag}^+$  浓度分别为 1 mg/L 和 0.2 mmol/L 时,AgNPs 在 1 h 内对 2 mg/L TBBPA 的去除率达 74.9%,远高于商用 AgNPs 的降解效果.通过不同条件的对照实验发现,中性 pH 更有利于 TBBPA 的降解,降低了对实际应用中设备和反应条件的需求.同时,通过活性物种的抑制实验发现,光照 HA 原位还原  $\text{Ag}^+$  生成的 AgNPs 具有较高的光催化活性,能够通过表面等离子体共振效应同时产生多种活性物种,包括单线态氧( $^1\text{O}_2$ )、羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )和超氧阴离子( $\text{O}_2\cdot^-$ ),从而强化 TBBPA 的降解.因此,该工作实现了在温和条件下,通过廉价的 HA 原位还原生成具有高效光催化活性的 AgNPs,在水中有机污染物的降解方面具有潜在的应用前景.

**关键词:** 银纳米颗粒;绿色合成;腐殖酸;四溴双酚 A;光催化降解

**中图分类号:** X131 **文献标识码:** A **doi:** 10.3969/j.issn.0253-2778.2020.07.004

**引用格式:** 李文杰,虞盛松,陈洁洁. 银纳米颗粒的绿色合成及其对四溴双酚 A 光催化降解的性能研究[J]. 中国科学技术大学学报,2020,50(7):894-900.

LI Wenjie, YU Shengsong, CHEN Jiejie. Green synthesis of silver nanoparticles and their photocatalytic degradation performance of tetrabromobisphenol A[J]. Journal of University of Science and Technology of China, 2020,50(7):894-900.

## Green synthesis of silver nanoparticles and their photocatalytic degradation performance of tetrabromobisphenol A

LI Wenjie, YU Shengsong, CHEN Jiejie

(Department of Applied Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei 230036, China)

**Abstract:** Silver nanoparticles (AgNPs) could enhance the photocatalytic reaction significantly owing to its surface plasmon resonance (SPR) effect. However, AgNPs are usually unstable without the ligands and their preparation process always requires organic chemicals as the reducing agents. In this work, humic acids (HA), widely existent in environmental water samples, were used as both reductant and ligand for in situ synthesizing and stabilizing AgNPs under simulated sunlight. The results of photocatalytic experiments indicate that the as-prepared AgNPs show excellent activity for the degradation of tetrabromobisphenol A (TBBPA), a typical organic halogenated pollutant in water. With AgNPs generated in the mixture of 1 mg/L HA and 2 mmol/L  $\text{Ag}^+$ , 74.9% TBBPA was degraded in 1 h. This degradation efficiency is much better than that of commercial AgNPs. Through controlling the reaction conditions, neutral pH was found to be beneficial for the degradation of TBBPA, which would lower the requirements of equipments and reaction conditions in practical applications. By the inhabitation test of active species, singlet oxygen ( $^1\text{O}_2$ ), hydroxyl radical ( $\cdot\text{OH}$ ) and superoxide anion ( $\text{O}_2\cdot^-$ ) generated via the SPR effect of the in situ formed AgNPs under illumination, were simultaneously identified to be the active species in the degradation of TBBPA. Therefore, the AgNPs with high photocatalytic activity are in situ synthesized by using cheap HA under mild conditions, exhibiting potential for applications in photocatalytic degradation of organic pollutants in wastewater.

收稿日期: 2020-04-19; 修回日期: 2020-05-19

基金项目: 统筹推进世界一流大学和一流学科建设专项资金(YD3530002001)资助.

作者简介: 李文杰,男,1995年生,硕士生.研究方向:纳米颗粒与环境介质的相互作用. E-mail: zkdwlj@mail.ustc.edu.cn

通讯作者: 陈洁洁,博士/副研究员. E-mail: chenjie@ustc.edu.cn

**Key words:** silver nanoparticles; green synthesis; humic acids; tetrabromobisphenol A; photocatalytic degradation

## 0 引言

银纳米颗粒(AgNPs)作为相对成本较低的贵金属光催化剂,且具有表面等离子体共振效应(surface plasmon resonance, SPR),即表面价电子在光照等外场作用下产生集体震荡,被广泛应用于催化领域.在 SPR 过程中,AgNPs 表面产生高浓度的光生载流子(电子-空穴对),能参与表面催化反应,包括有机污染物的光催化降解<sup>[1-3]</sup>. AgNPs 合成则主要通过银离子(Ag<sup>+</sup>)的还原反应过程,包括电化学还原法和还原剂还原法.然而这些方法均存在一定局限性,需要通电或加热,耗时较长,且制备的纳米颗粒易聚集,还需要再次加入有机配体或封端剂提高纳米颗粒的稳定性<sup>[4]</sup>,在环境水介质的污染物转化应用中可能会产生二次污染.因此,为了进一步降低制备成本,同时减少对环境带来的不利影响,亟须发展可持续的 AgNPs 制备技术,从而实现有机污染物的高效降解.

天然有机质(NOM)是一类广泛存在于水环境中的有机物,它形成于动植物残体分解和微生物代谢过程.其中,腐殖酸(HA)作为 NOM 的一种重要组分,是可大力开发和综合利用的有机资源,其含有丰富的羧基、酚羟基、醌基、酮基和氨基等功能基团<sup>[5-6]</sup>,对金属离子具有一定的还原能力,除此之外,这些功能基团还可以与金属颗粒配位,达到稳定纳米颗粒的作用.据报道,太阳光能引发环境水样中离子态的 Ag 和 Au 被 HA 还原为纳米颗粒<sup>[7]</sup>.因此,利用环境水样中广泛存在的 HA 作为还原剂,辅以光照,对 Ag<sup>+</sup> 进行还原,是一种潜在的合成 AgNPs 的方法.这种方法不仅能去除水中的 Ag<sup>+</sup>,缓减重金属离子对环境的危害<sup>[8-9]</sup>,而且可将其进行资源化利用.

四溴双酚 A(TBBPA)作为商用溴化阻燃剂广泛应用于塑料、纺织品和电子产品中,以提高产品的安全性.在各种纺织品和固体废料的制造、回收和处置过程中,TBBPA 不可避免地释放到空气、水体、土壤和沉积物等环境介质中<sup>[10-11]</sup>.据报道,日本垃圾场透析液中的 TBBPA 浓度为 540 ng/L,工业用地滤出液中的 TBBPA 浓度为 620 ng/L<sup>[12]</sup>;我国巢湖水中的 TBBPA 浓度高达 4.87 μg/L<sup>[10]</sup>.目前在人体组织<sup>[13]</sup>、女性母乳<sup>[14]</sup>以及一般人群的血清中<sup>[15]</sup>已经检测到 TBBPA 的存在.研究人员认为,TBBPA 是一种环境内分泌干扰物,具有广泛的激素干扰活性,对神经及生殖系统产生潜在的毒性作用<sup>[16-17]</sup>.因此,由于其潜在的环境与生态危害性,迫切地需要采用一些高效的转化或降解方法进行去除.

基于此,本工作在模拟太阳光下,利用环境水介质中广泛存在的 HA 原位还原 Ag<sup>+</sup> 形成稳定的 AgNPs,对水中典型有机卤代污染物 TBBPA 进行光催化降解,避免了其他有机溶剂的加入,是有效实现水环境修复的可持续方法之一.

## 1 实验部分

### 1.1 AgNPs 的形成机制解析

通过 Materials Studio 软件的 DMol<sup>3</sup> 程序,采用密度泛函方法,对水溶液中 Ag<sup>+</sup> 和 HA 模型的结构进行几何结构优化.类导体屏蔽模型(COSMO)用来描述实验体系的溶剂效应;交换相关能量应用广义梯度近似(GGA)中的 Perdew, Burke and Emzerhof (PBE)泛函进行计算,并采用全电子方法来处理.计算选用包含 p 轨道极化函数的双精度数值基组(DNP),每个几何优化周期的能量收敛精度设定为  $1 \times 10^{-5}$  Hartree,其中最大位移和梯度分别设定为  $5 \times 10^{-3}$  Å 和  $2 \times 10^{-3}$  Hartree/Å.

### 1.2 AgNPs 的合成

室温下模拟太阳光还原 Ag<sup>+</sup>,采用配有太阳光模拟滤光片的 350 W 氙灯作为光源,辐射通量为 130 mW/cm<sup>2</sup>.反应体系为 50 mg/L HA 溶液和 0.2 mol/L AgNO<sub>3</sub> 的混合溶液,在光照下以 600 r/min 转速持续搅拌,每隔一定时间间隔取样以备分析.

### 1.3 AgNPs 的表征

采用 UV-2450 型紫外可见分光光度计(日本岛津公司)测定合成 AgNPs 的紫外-可见吸收光谱,波长范围为 300~800 nm. ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪(美国赛默飞公司)用以分析 AgNPs 的价态. AgNPs 的颗粒形貌与尺寸通过 H-7650 型透射电镜(日立公司)观察,利用耦合能量色散光谱仪的 Pro X 型扫描电镜(荷兰 Phenom-World 公司)对 AgNPs 进行元素分析.

### 1.4 TBBPA 的光催化降解

向 1 mg/L HA 溶液中加入 0.2 mmol/L AgNO<sub>3</sub> 溶液,重复节 1.2 中光照和搅拌条件,控制时间为 0.5 h 合成 AgNPs.将 2 mg/L TBBPA 溶液加入到合成的 AgNPs 中,调节溶液 pH 为 7.5,在持续搅拌和光照下降解 TBBPA,降解过程中定时取样,以备分析.采用 LC-16 型液相色谱仪(日本岛津公司)测定 TBBPA 的浓度,测定条件为: ZORBAX SB-C18 柱(4.6×250 mm),柱温为 35 °C,流动相为乙腈/水(70/30, V/V),流速 0.5 mL/min,检测波长 210 nm.采用 JES-FA200 型电子顺磁共振波谱仪(ESR,日本 JEOL 公司)检测参与 TBBPA 降解过程的自由基.

## 2 结果与讨论

### 2.1 还原合成 AgNPs 的分子机制

为了提供 HA 能够还原 Ag<sup>+</sup> 形成 AgNPs 的分子机制,应用 Materials Studio 软件中的 DMol<sup>3</sup> 模块,对 HA 还原 Ag<sup>+</sup> 生成 AgNPs 的过程进行了前线轨道分析.由图 1 可知,HA 的经典模型 Temple-Northeastern-Birmingham (TNB)结构<sup>[18]</sup>的最高占据轨道(HOMO)能级低于 Ag<sup>+</sup> 的最低未占据轨道(LUMO)能级,在避光处理时,TNB HA 的 HOMO

电子不能转移到  $\text{Ag}^+$  LUMO 而还原  $\text{Ag}^+$ . 而在光照条件下, TNB HA 的 HOMO 电子吸收能量跃迁到其 LUMO 能级, 而 TNB HA 的 LUMO 能级高于  $\text{Ag}^+$  的 LUMO 能级, 电子可自发转移到  $\text{Ag}^+$  LUMO, 从而实现  $\text{Ag}^+$  的还原形成 AgNPs.

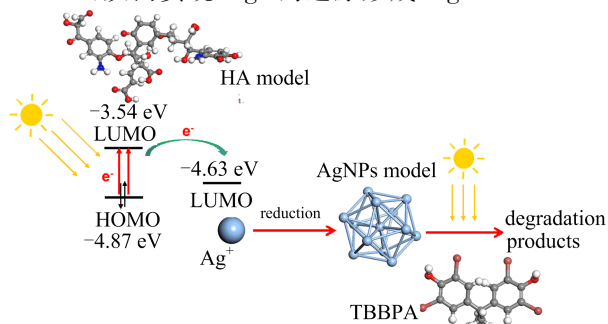


图 1 HA 还原  $\text{Ag}^+$  合成 AgNPs 的分子机制(最低未占轨道 LUMO, 最高占有轨道 HOMO)及光催化降解 TBBPA 的示意图

Fig. 1 Molecular mechanism of AgNPs preparation by using the HA as the reductant agent (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO; highest occupied molecular orbital, HOMO) and the schematic diagram of Schematic illustration of AgNPs preparation and photocatalytic degradation of TBBPA

## 2.2 原位合成的 AgNPs 的特征

在模拟太阳光照射下, 利用 HA 还原  $\text{Ag}^+$  合成 AgNPs, 并采用紫外-可见吸收光谱(UV-Vis)、X 射线光电子能谱(XPS)、透射电镜(TEM)和扫描电镜-X 射线能量色散谱(SEM-EDS)等分析检测方法确定了 AgNPs 的生成. 由于 AgNPs 表面的 SPR 效应, AgNPs 悬浮液对可见光产生显著吸收并呈现黄色, UV-Vis 光谱中出现对应的 436 nm 波长处的最大吸收峰<sup>[19]</sup>(图 2(a)). 而避光处理的对照组中, 反应溶液的 UV-Vis 光谱没有出现吸收峰. XPS 能谱中, 位于 368.3 eV 和 374.3 eV 处的光电子峰为单质 Ag 的特征峰  $3d_{5/2}$  和  $3d_{3/2}$ <sup>[20]</sup>(图 2(b)). 由图 2(c)可见, 生成的 AgNPs 形态接近球形, 尺寸在 5~50 nm 范围内, 这对应于图 2(a)中 UV-Vis 光谱的最大吸收峰位置<sup>[21]</sup>. EDS 分析也显示出 Ag 的较强信号, 进一步证实悬浮液中的小颗粒为纳米  $\text{Ag}^+$ <sup>[22]</sup>(图 2(d)). 随着光照时间的增加(图 3), 反应溶液在 436 nm 处的吸收逐渐增强, 说明 AgNPs 的合成量随光照时间的延长逐渐增加, 表明光照时间的延长对 AgNPs 的生成具有促进作用, 与胞外聚合物光还原  $\text{Ag}^+$  的规律一致<sup>[23]</sup>.

## 2.3 AgNPs 光催化降解 TBBPA

### 2.3.1 HA 还原合成的 AgNPs 的催化性能

为了突出合成 AgNPs 降解 TBBPA 的优势, 以商用 AgNPs(购自 Aladdin 公司, 尺寸在 5~50 nm 范围)光催化剂作为对照, 其浓度为 0.2 mmol/L. 由图 4(a)可知, 在光照下降解 1 h 后, 合成 AgNPs 对 TBBPA 的去除率为 74.9%, 显著高于商用 AgNPs 对 TBBPA 去除率(45.6%), 表明 HA 光还原  $\text{Ag}^+$  合成的 AgNPs 降解性能更优异. 采用一级动力学方程拟合 TBBPA 的降解曲线, 结果发现两种 AgNPs 的  $\ln(C_0/C)$  与降解时间  $t$  均呈现较好线

性关系(图 4(b)), 说明 AgNPs 光催化降解 TBBPA 为准一级动力学反应. 其中合成 AgNPs 的降解动力学常数为  $0.022 \text{ min}^{-1}$ , 是商用 AgNPs ( $0.011 \text{ min}^{-1}$ ) 的 2 倍, 进一步证明合成 AgNPs 具有更好的光催化性能.

由于 HA 本身在光照下产生的自由基也对污染物具有一定的降解作用<sup>[24]</sup>, 这里也测定了 1 mg/L HA 对同等浓度的 TBBPA 的去除效果. 由图 4(a)可知, HA 对 TBBPA 的去除率仅为 13.2%, 降解效率较低. 这说明在 HA 原位还原合成的 AgNPs 在污染物降解过程中发挥了主要作用.

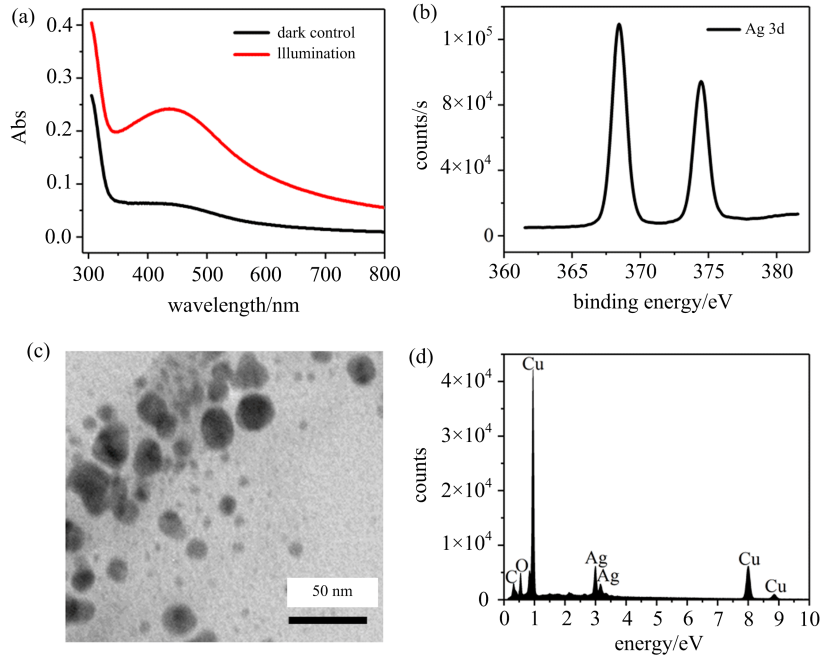
### 2.3.2 pH 值和初始 $\text{Ag}^+$ 浓度对 TBBPA 光催化降解的影响

pH 值不仅可以影响光催化剂表面和有机物的相互作用<sup>[25-26]</sup>, 而且能诱发催化剂颗粒聚集而改变其表面活性位数量<sup>[27]</sup>, 从而对材料的光催化性能产生巨大影响. 因此, 在控制初始  $\text{AgNO}_3$  浓度为 0.2 mmol/L 的前提下, 考察了不同 pH 值对 TBBPA 去除率的影响, 结果如图 5(a)所示. 当 pH 偏中性时(6.0~7.5), TBBPA 去除率较高; 当 pH 过高(9.0)或过低(5.0)时, 降解效果明显减弱. pH 值为 5.0、6.0、6.8 和 9.0 时 TBBPA 降解的一级动力学常数分别为  $0.010$ 、 $0.011$ 、 $0.013$  和  $0.007 \text{ min}^{-1}$ , 均低于 pH 7.5 时的  $0.022 \text{ min}^{-1}$ , 表明原位合成的 AgNPs 在 pH 7.5 时对 TBBPA 的去除效果最好, 溶液偏酸或偏碱都会降低催化活性(图 5(b)).

在确定最优降解 pH 值后, 考察了不同起始浓度  $\text{AgNO}_3$  对四溴双酚 A 降解的影响. 由图 5(c)可知, TBBPA 在 1 h 内的去除率随  $\text{Ag}^+$  浓度的增加而逐渐提高; 当  $\text{Ag}^+$  浓度为 0.01、0.05、0.1 和 0.2 mmol/L 时, 降解反应的一级动力学常数分别为  $0.004$ 、 $0.011$ 、 $0.013$  和  $0.022 \text{ min}^{-1}$ , 说明高浓度  $\text{Ag}^+$  有利于四溴双酚 A 的降解(图 5(d)). 当水中的  $\text{Ag}^+$  浓度达到 0.05 mmol/L 时, HA 原位还原生成的 AgNPs 就能够有效地在 1 h 内降解 50% 初始浓度为 2 mg/L 的 TBBPA. 进一步分析发现, 随  $\text{Ag}^+$  浓度的增加, 悬浮液的颜色也逐渐加深, 反应体系在 436 nm 处的吸光度分别为 0.022、0.064、0.143 和 0.216, 表明 AgNPs 生成量的增加, 这与  $\text{Ag}^+$  浓度对富里酸光还原  $\text{Ag}^+$  的影响一致<sup>[28]</sup>. 由此可知, 初始  $\text{Ag}^+$  浓度直接决定了光催化剂 AgNPs 的含量, 从而影响了降解效果. HA 原位还原的方法中, 较低浓度的  $\text{Ag}^+$  即可实现 TBBPA 的高效降解.

### 2.3.3 TBBPA 光催化降解的活性物种分析

水中有机污染物的光催化降解一般通过活性氧(ROS)来完成. ROS 是一类具有氧化能力的活性物质, 包括羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )、单线态氧( $^1\text{O}_2$ )和超氧负离子自由基( $\text{O}_2\cdot^-$ )等. 据报道, 水中溶解氧通过产生 ROS 参与有机物的光转化反应<sup>[29]</sup>. 自由基 ESR 能谱观察到了显著的  $^1\text{O}_2$  特征信号(图 6(a)), 为了进一步确定 TBBPA 降解过程发挥作用的 ROS 物种, 分别向反应溶液中加入  $\cdot\text{OH}$ 、 $^1\text{O}_2$  和  $\text{O}_2\cdot^-$  的捕获剂甲醇(MEH)、糠醇(FA)和对苯醌(PBQ), 以不加捕获剂作为对照. 由图 6(b)可知, 三



(a) UV-Vis 光谱; (b) XPS 能谱; (c) TEM 成像和 (d) SEM-EDS 能谱

图 2 HA 还原 Ag<sup>+</sup> 生成的 AgNPs 的表征

Fig. 2 Characterization of the produced AgNPs through reduction of Ag<sup>+</sup> by HA

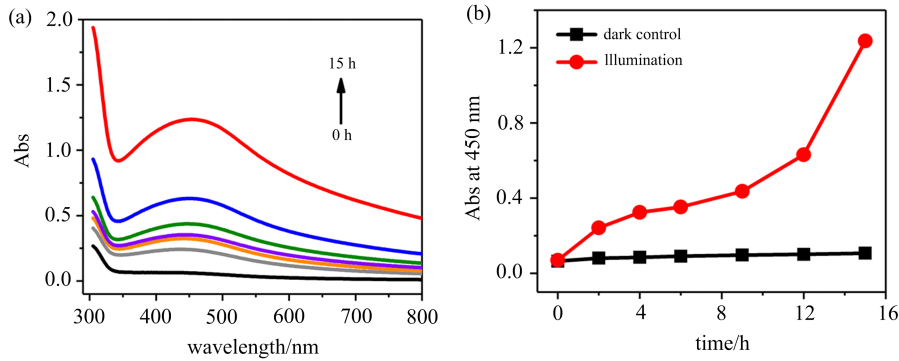


图 3 AgNPs 合成过程中溶液 UV-Vis 光谱随光照时间的变化 (a) 及 436 nm 处吸光度的变化 (b)

Fig. 3 UV-Vis spectrum (a) and absorbance at 436 nm (b) of the reaction solution during the synthesis of AgNPs

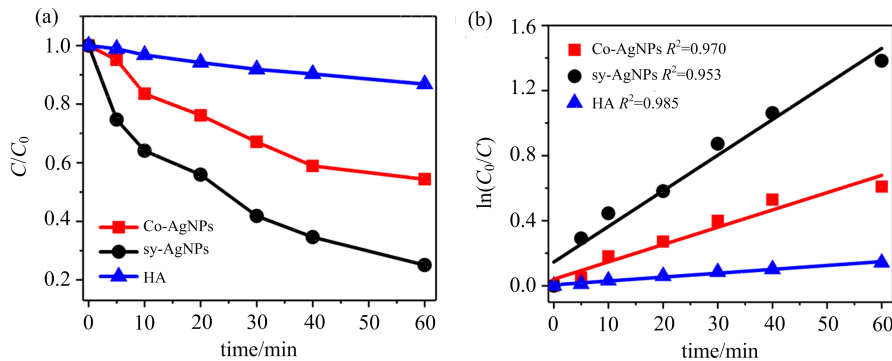


图 4 合成 (sy-) 和商用 (co-) AgNPs 以及 HA 对 TBBPA 的光催化降解 (a) 及一级动力学拟合曲线 (b)

Fig. 4 (a) Photocatalytic degradation of TBBPA by synthetic (sy-) and commercial (co-) AgNPs and HA; (b) the fitted line with pseudo first order kinetic equation

种 ROS 捕获剂均在一定程度上抑制了 TBBPA 的去除,抑制效果从强到弱的顺序为 FA > MEH > PBQ. 该结果表明 ·OH、<sup>1</sup>O<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub> ·<sup>-</sup> 都参与了

TBBPA 的降解,其中作用强弱的顺序是 <sup>1</sup>O<sub>2</sub> > ·OH > O<sub>2</sub> ·<sup>-</sup>. 在三种抑制剂存在条件下,降解动力学常数分别为 0.010 (MEH)、0.005 (FA) 和

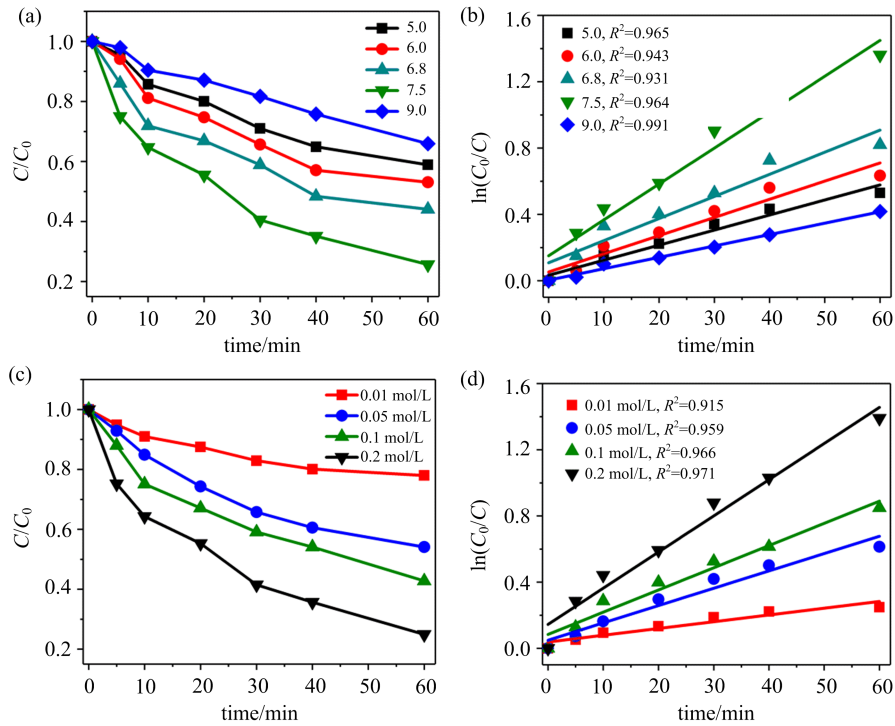


图 5 pH 值(a, b)和  $\text{Ag}^+$  浓度(c, d)对合成 AgNPs 光催化降解四溴双酚 A 的影响: TBBPA 的降解曲线(a, c)和动力学曲线(b, d)  
 Fig. 5 The effects of pH (a, b) and  $\text{Ag}^+$  concentration (c, d) on photocatalytic degradation of TBBPA by produced AgNPs: degradation curves of TBBPA (a, c) and kinetic curves (b, d)

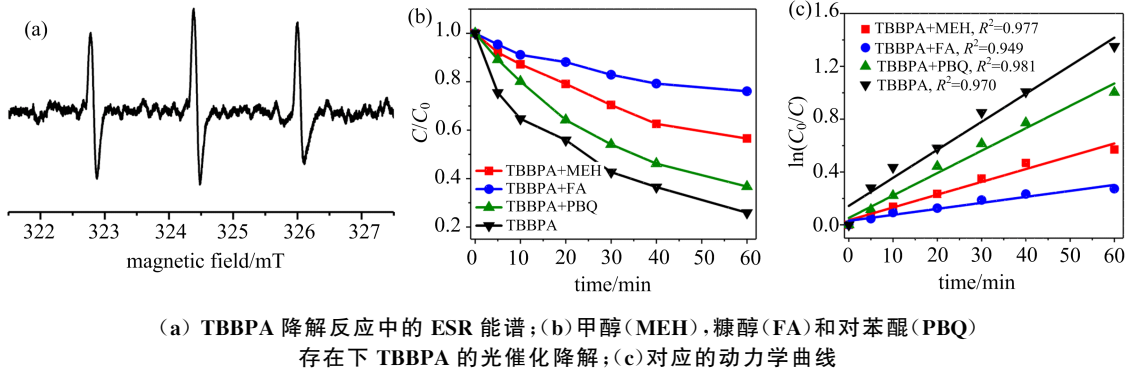


图 6 (a) ESR spectrum observed during degradation of TBBPA; (b) Photocatalytic degradation of TBBPA in the presence of methanol (MEH), furfuryl alcohol (FA) and benzoquinone (PBQ); (c) the corresponding kinetic curves

$0.017\text{min}^{-1}$  (PBQ) (图 6(c)), 同样证明 $^1\text{O}_2$  和  $\cdot\text{OH}$  在污染物降解中发挥了主要作用。

光催化 AgNPs 降解 TBBPA 的体系中, ROS 的产生与 AgNPs 表面的 SPR 效应有关。在模拟太阳光下, AgNPs 将吸收的光能转移给 HA, 能明显增强 $^1\text{O}_2$  的产生( $\text{HA} + h\nu \rightarrow ^3\text{HA}^*$ ;  $^3\text{HA}^* + \text{O}_2 \rightarrow ^1\text{O}_2 + \text{HA}$ )。与此同时, AgNPs 被光激发后可产生电子-空穴对:  $\text{AgNPs} + h\nu \rightarrow \text{AgNPs}(\text{e}^-, \text{h}^+)$ , 光电子将剩余的溶解氧还原为  $\text{O}_2 \cdot^-$  ( $\text{O}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 \cdot^-$ ), 而空穴将溶液中的  $\text{OH}^-$  氧化成  $\cdot\text{OH}$  ( $\text{OH}^- + \text{h}^+ \rightarrow \cdot\text{OH}$ )<sup>[3]</sup>。

根据 $^1\text{O}_2$ 、 $\cdot\text{OH}$  和  $\text{O}_2 \cdot^-$  的特性, 可知 TBBPA 降解过程中的可能产物。其中 $^1\text{O}_2$  和  $\cdot\text{OH}$  按照氧化路径降解 TBBPA, 而  $\text{O}_2 \cdot^-$  则按照还原路径对 TBBPA 进行脱溴转化。氧化反应中, TBBPA 的  $\beta$  键断裂而导致其整体结构被破坏, 经

过一系列自由基反应生成 4-异丙基-2,6-二溴苯酚和 2,6-二溴苯酚等中间产物, 并进一步矿化降解<sup>[30]</sup>; 而还原反应中, TBBPA 的 C—Br 键断裂脱除  $\text{Br}^-$ , TBBPA 的剩余产物由 Br 原子的脱除数量决定, 通常的中间产物有三溴双酚 A、二溴双酚 A、一溴双酚 A 和双酚 A<sup>[31]</sup>, 可通过氧化性自由基 $^1\text{O}_2$  和  $\cdot\text{OH}$  进一步矿化降解。

### 3 结论

在模拟太阳光下, 以水中广泛存在的天然产物 HA 为还原剂, 在未添加其他有机溶剂的条件下, 将  $\text{Ag}^+$  原位还原, 简单有效地合成了粒径在 5~50 nm 之间的 AgNPs。理论计算分析 HA 受光激发后可将电子转移给  $\text{Ag}^+$  实现 AgNPs 的合成。相比于商用的 AgNPs, 该 AgNPs 对水中典型的卤代有机污染物 TBBPA 表现出更好的光催化降解效果。进一步

优化催化条件,发现在中性 pH 范围更有利于 TBBPA 的降解,降低了实际应用中对设备的要求,并发现较低浓度  $\text{Ag}^+$  条件下即可有效实现 TBBPA 的降解.在降解过程中,HA 还原生成的 AgNPs 能够同时催化生成多种 ROS 活性物种,包括 $^1\text{O}_2$ 、 $\cdot\text{OH}$  以及  $\text{O}_2\cdot^-$ ,通过抑制实验发现这些活性物种均发挥了作用,且其强弱顺序为 $^1\text{O}_2 > \cdot\text{OH} > \text{O}_2\cdot^-$ .本研究工作利用自然环境条件下存在的纳米颗粒生成原理,实现了 AgNPs 的可持续合成并应用于有机污染物的光催化降解,实现了水中重金属离子的原位资源化利用,为水环境的修复提供了新的思路.

#### 参考文献(References)

- [1] LINIC S, CHRISTOPHER P, INGRAM D B. Plasmonic-metal nanostructures for efficient conversion of solar to chemical energy [J]. *Nature Materials*, 2011, 10(12): 911-921.
- [2] ATWATER H A, POLMAN A. Plasmonics for improved photovoltaic devices [J]. *Nature Materials*, 2010, 9(3): 205-213.
- [3] CLAVERO C. Plasmon-induced hot-electron generation at nanoparticle/metal-oxide interfaces for photovoltaic and photocatalytic devices [J]. *Nature Photonics*, 2014, 8(2): 95-103.
- [4] XIA X H, ZENG J, OETJEN L K, et al. Quantitative analysis of the role played by poly(vinylpyrrolidone) in seed-mediated growth of Ag nanocrystals [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(3): 1793-1801.
- [5] LONG M, BRAME J, QIN F, et al. Phosphate changes effect of humic acids on  $\text{TiO}_2$  photocatalysis: From inhibition to mitigation of electron-hole recombination [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(1): 514-521.
- [6] JAYALATH S, WU H, LARSEN S C, et al. Surface adsorption of Suwannee River humic acid on  $\text{TiO}_2$  nanoparticles: A study of pH and particle size [J]. *Langmuir*, 2018, 34(9): 3136-3145.
- [7] YIN Y G, LIU J F, JIANG G B. Sunlight-induced reduction of ionic Ag and Au to metallic nanoparticles by dissolved organic matter [J]. *ACS Nano*, 2012, 6(9): 7910-7919.
- [8] JUNG W K, KOO H C, KIM K W, et al. Antibacterial activity and mechanism of action of the silver ion in *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli* [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2008, 74(7): 2171-2178.
- [9] XIU Z M, MA J, ALVAREZ P J. Differential effect of common ligands and molecular oxygen on antimicrobial activity of silver nanoparticles versus silver ions [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(20): 9003-9008.
- [10] YANG S W, WANG S R, LIU H L, et al. Tetrabromobisphenol A: Tissue distribution in fish, and seasonal variation in water and sediment of Lake Chaohu, China [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2012, 19(9): 4090-4096.
- [11] WATANABE I, KASHIMOTO T, TATSUKAWA R. Identification of the flame-retardant tetrabromobisphenol-A in the river sediment and the mussel collected in Osaka [J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 1983, 31(1): 48-52.
- [12] OSAKO M, KIM Y J, SAKAI S I. Leaching of brominated flame retardants in leachate from landfills in Japan [J]. *Chemosphere*, 2004, 57(10): 1571-1579.
- [13] JOHNSON-RESTREPO B, ADAMS D H, KANNAN K. Tetrabromobisphenol A (TBBPA) and hexabromocyclododecanes (HBCDs) in tissues of humans, dolphins, and sharks from the United States [J]. *Chemosphere*, 2008, 70(11): 1935-1944.
- [14] CARIOU R, ANTIGNAC J P, ZALCO D, et al. Exposure assessment of French women and their newborns to tetrabromobisphenol-A: Occurrence measurements in maternal adipose tissue, serum, breast milk and cord serum [J]. *Chemosphere*, 2008, 73(7): 1036-1041.
- [15] THOMSEN C, LUNDANES E, BECHER G. Brominated flame retardants in archived serum samples from Norway: A study on temporal trends and the role of age [J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36(7): 1414-1418.
- [16] ZHANG K L, HUANG J, ZHANG W, et al. Mechanochemical degradation of tetrabromobisphenol A: Performance, products and pathway [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 243: 278-285.
- [17] FENG Y P, COLOSI L M, GAO S X, et al. Transformation and removal of tetrabromobisphenol A from water in the presence of natural organic matter via laccase-catalyzed reactions: Reaction rates, products, and pathways [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(2): 1001-1008.
- [18] SEIN L T, VARNUM J M, JANSEN S A. Conformational modeling of a new building block of humic acid: Approaches to the lowest energy conformer [J]. *Environmental Science & Technology*, 1999, 33(4): 546-552.
- [19] JIN R C, CAO Y W, MIRKIN C A, et al. Photoinduced conversion of silver nanospheres to nanoprisms [J]. *Science*, 2001, 294(5548): 1901-1903.
- [20] DONG T Y, CHEN W T, WANG C W, et al. One-step synthesis of uniform silver nanoparticles capped by saturated decanoate: Direct spray printing ink to form metallic silver films [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2009, 11(29): 6269-6275.
- [21] AGNIHOTRI S, MUKHERJI S, MUKHERJI S. Size-controlled silver nanoparticles synthesized over the range 5-100 nm using the same protocol and their antibacterial efficacy [J]. *RSC Advances*, 2014, 4(8): 3974-3983.
- [22] YU S J, YIN Y G, CHAO J B, et al. Highly dynamic PVP-coated silver nanoparticles in aquatic environments: Chemical and morphology change induced by oxidation of  $\text{Ag}^0$  and reduction of  $\text{Ag}^+$  [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 48(1): 403-411.
- [23] ZHANG X, YANG C W, YU H Q, et al. Light-induced reduction of silver ions to silver nanoparticles in aquatic environments by microbial extracellular polymeric substances (EPS) [J]. *Water Research*,

- 2016, 106; 242-248.
- [24] ZHANG Y N, WANG J Q, CHEN J W, et al. Phototransformation of 2, 3-dibromopropyl-2, 4, 6-tribromophenyl ether (DPTE) in natural waters: Important roles of dissolved organic matter and chloride ion [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(18): 10490-10499.
- [25] GRZECHULSKA J, MORAWSKI A W. Photocatalytic decomposition of azo-dye acid black 1 in water over modified titanium dioxide [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2002, 36(1): 45-51.
- [26] LACHHEB H, PUZENAT E, HOUAS A, et al. Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2002, 39(1): 75-90.
- [27] JASSBY D, FARNER BUDARZ J, WIESNER M. Impact of aggregate size and structure on the photocatalytic properties of  $\text{TiO}_2$  and  $\text{ZnO}$  nanoparticles [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(13): 6934-6941.
- [28] ADEGBOYEGA N F, SHARMA V K, SISKOVA K, et al. Interactions of aqueous  $\text{Ag}^+$  with fulvic acids: Mechanisms of silver nanoparticle formation and investigation of stability[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 47(2): 757-764.
- [29] CHEN Y, HU C, QU J H, et al. Photodegradation of tetracycline and formation of reactive oxygen species in aqueous tetracycline solution under simulated sunlight irradiation [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2008, 197(1): 81-87.
- [30] WANG X W, HU X F, ZHANG H, et al. Photolysis kinetics, mechanisms, and pathways of tetrabromobisphenol A in water under simulated solar light irradiation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(11): 6683-6690.
- [31] LUO S, YANG S G, WANG X D, et al. Reductive degradation of tetrabromobisphenol A over iron-silver bimetallic nanoparticles under ultrasound radiation[J]. *Chemosphere*, 2010, 79(6): 672-678.