

Ag₂CO₃ 修饰 TiO₂ 增强其光催化降解甲基橙研究

司玉军¹, 李敏娇¹, 熊中平¹, 张述林^{2*}

(1. 绿色催化四川省高校重点实验室, 四川 自贡 643000; 2. 四川理工学院 化学工程学院, 四川 自贡 643000)

摘要:在TiO₂表面沉积Ag₂CO₃制备了Ag₂CO₃/TiO₂异质结光催化剂。用X射线衍射、比表面(BET)、能量散射X射线谱(EDS)表征催化剂的结构和组成,用表面光电压谱(SPV)研究了光催化剂的光生电荷分离特性,并考察了异质结光催化剂对甲基橙的光催化降解活性。结果表明,Ag₂CO₃沉积在TiO₂表面有效增加了异质结光生电子-空穴分离速率,从而增强了光催化剂对甲基橙的光催化降解性能。

关键词:光催化; Ag₂CO₃; TiO₂; 异质结; 电荷分离

中图分类号: TQ013.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2018)03-0014-06

Enhancing the Photocatalytic Activity of TiO₂ by the Modification of Ag₂CO₃

SI Yujun¹, LI Minjiao¹, XIONG Zhongping¹, ZHANG Shulin^{2*}

(1. Key Laboratory of Green Catalysis of Higher Education Institutes of Sichuan, Zigong 643000, Sichuan, China;

2. College of Chemical Engineering, Sichuan University of Science and Engineering, Zigong 643000, Sichuan, China)

Abstract: Ag₂CO₃/TiO₂, as a kind of heterojunctions, were prepared by depositing Ag₂CO₃ on the surface of TiO₂, and then characterized by X-ray diffraction (XRD), Brunauer-Emmett-Teller (BET) method, energy dispersive X-ray spectrometer (EDS) and surface photovoltage (SPV) spectroscopy. The photocatalytic activity was evaluated in the degradation reaction of methyl orange under simulated sunlight irradiation. The results show that the separation rate of the photo-induced electron-hole pair in TiO₂ has significantly been promoted by Ag₂CO₃, resulting in the enhanced photocatalytic activity toward the degradation of methyl orange.

Key words: photocatalysis; Ag₂CO₃; TiO₂; heterostructures; charge separation

随着人类生活水平的提升,大量有机污染物排入水体造成环境危害,对有机污染物无害化降解是人类面临的主要挑战。光催化被认为是最有前途的环境污染物去除技术。半导体光催化剂在光量子辐照下,价带电子跃迁至导带,产生具有强还原性的电子和强氧化性的空穴,光致电子-空穴对有效分离后可以引发一系列的光催化化学反应过程而促进有机污染物的降解^[1-3]。

二氧化钛(TiO₂)是一种典型的半导体光催化剂,具有光活性好、无毒、化学稳定性好、储量丰

富等特点^[4-6]。其中,锐钛矿型 TiO₂ 具有良好的光催化活性,但锐钛矿型 TiO₂ 高的光生电荷复合速率限制了其实际应用^[7-8]。为满足实际应用需进一步提高 TiO₂ 光生电荷分离速率,而构筑异质结则是提高光生电荷分离效率的有效手段。

近年来的研究指出,一些含银的化合物表现出良好的光催化降解有机物活性。如 Ag₃PO₄^[9], Ag₆Si₂O₇^[10], Ag₃VO₄^[11], Ag₃AsO₄^[12], Ag₂O^[13], AgX (X= Cl、Br、I)^[14]等,其中碳酸银(Ag₂CO₃)的能隙宽度仅为 2.46 eV,波长为 504 nm 的可见光即可将

收稿日期: 2018-04-10

基金项目: 绿色催化四川省高校重点实验室开放课题(LYJ1603)。

第一作者: 司玉军, 男, 博士, 副教授, 研究方向: 光电催化研究。E-mail: syj08448@163.com

*通讯作者: 张述林, 男, 教授, 研究方向: 光催化研究。E-mail: zsl16938@126.com

其价电子激发, 因此 Ag_2CO_3 在光催化研究领域得到了极大的关注^[15-18]。由于 Ag_2CO_3 的独特性质, Ag_2CO_3 广泛用于与宽带光催化剂耦合, 提高光催化活性。然而 $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{TiO}_2$ 光生电荷分离特性却较少受到关注。

本工作将 Ag_2CO_3 与锐钛矿型 TiO_2 复合制备 $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{TiO}_2$ 异质结光催化剂, 考察 Ag_2CO_3 的复合对催化剂的光致电荷分离及对甲基橙光催化降解的影响。

1 实验

1.1 催化剂的制备

取 10 mL 钛酸丁酯(分析纯)与 10 mL 体积比为 1:1 的无水乙醇(分析纯)和二乙醇胺(分析纯)混合液混合, 搅拌下滴加入 100 mL 体积比为 1:1 的去离子水与无水乙醇混合液, 持续搅拌 2 h 后将混合反应液放入烘箱, 100 °C 烘干得淡黄色凝胶, 将凝胶用玛瑙研钵磨碎成粉末状。将粉末放入马弗炉, 450 °C 焙烧 2 h, 自然降温, 研磨得到锐钛矿型 TiO_2 粉末。

称量 5 份自制 TiO_2 于烧杯中, 每份 5.0 g, 分别加入去离子水, 超声分散; 按 Ag/Ti 物质的量之比为 0.5%、1.0%、1.5%、2.0%、3.0% 的比例, 在遮光条件下加入计算量的硝酸银(分析纯)。再按 Ag/Na 物质的量之比为 1:1 的比例称量碳酸钠(分析纯), 溶于去离子水后, 在搅拌下滴加到对应的 TiO_2 -硝酸银悬浮体系中, 滴加完后持续反应 30 min, 过滤、洗涤、抽干, 用无水乙醇浸渍后晾干, 得到 Ag_2CO_3 在 TiO_2 表面原位生长的 $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{TiO}_2$ 异质结复合催化剂。

1.2 催化剂的表征

用 X 射线衍射(丹东方圆仪器, DX-2600X 型 XRD)表征催化剂物相结构; 催化剂比表面积由比表面测试仪测试(北京彼奥德电子, SSA-4200 型 BET); 用能量散射光电子能谱(Bruker XFlash Detector 410-MX 型 EDS)测试催化剂元素组成。用表面光电电压谱仪(SPV, 带 SR830-DSP 锁相放大器)测定催化剂的表面光电电压和相位角值: 测试时将催化剂粉末放于铜基座, 盖上一片氧化铟锡(ITO)导电玻璃形成光电池, 其中 ITO 为测试上电极, 入射光透过 ITO 照射到催化剂上, 激发出的光电子向 ITO 移动, 由此测得催化剂的表面光电电压以及相位角数值。

1.3 光催化性能测试

用降解甲基橙脱色率表征催化剂的光催化活

性。将 50 mL 浓度为 10 mg/L 的甲基橙溶液加入石英试管, 加入 0.05 g $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{TiO}_2$ 异质结复合光催化剂, 置于光化学分析仪(Phchem III, 北京纽比特科技), 保持磁力搅拌。用 500 W 氙灯模拟太阳光照射 16 min 后, 对反应液进行离心分离, 取上层清液在 460 nm 波长处用紫外-可见分光光度计(V-1100, 上海美谱达仪器)测吸光度, 按式(1)计算甲基橙溶液的脱色率:

$$\eta = (A_0 - A) / A_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中 η 为甲基橙溶液脱色率, A_0 为起始时刻甲基橙溶液吸光度, A 为光照后甲基橙溶液吸光度。

在催化剂降解反应体系中分别加入 2 mL 等浓度(0.005 mol/L)的苯醌(BQ, 捕获 $\cdot\text{O}_2^-$ 离子)、异丙醇(IPO, 捕获 $\cdot\text{OH}$ 自由基)和草酸铵(AO, 捕获空穴 h^+) 捕获剂进行光照降解反应, 以确定光催化反应中的活性中间体物种。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

2.1.1 XRD

图 1 所示为空白 TiO_2 与不同 Ag_2CO_3 含量的系列复合催化剂的 XRD 谱图。

由图 1 可以看出催化剂物相结构以锐钛矿型 TiO_2 为主, 并含有少量的金红石型 TiO_2 。但是在 XRD 谱图中没有检索到 Ag_2CO_3 的存在, 其原因是 Ag_2CO_3 在复合催化剂中的含量较少(<3%), 另外

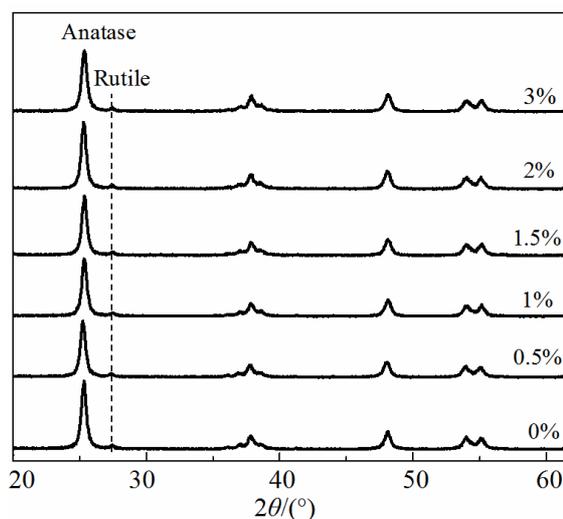


图 1 $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂的 XRD 谱图

Fig.1 XRD patterns of $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{TiO}_2$ catalysts with different Ag_2CO_3 contents

Ag_2CO_3 为原位在 TiO_2 表面沉淀生成, 使得少量的 Ag_2CO_3 以高度分散形式存在于催化剂中, 不足以产生可被分辨的 XRD 信号。

2.1.2 EDS

图 2 为 Ag_2CO_3 含量为 1.5% 的 $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{TiO}_2$ 复合催化剂的 EDS 能谱图。由图 2 可以看出能谱图中除了有 Ti、O 原子存在, 也有 Ag、C 原子被检出, 表明 Ag_2CO_3 存在于 TiO_2 表面。

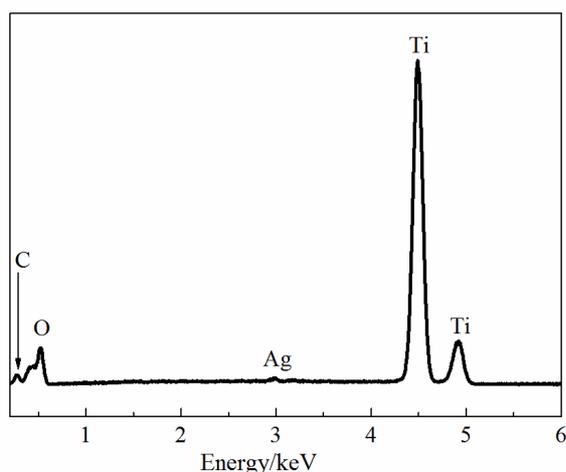


图 2 $\text{Ag}_2\text{CO}_3(1.5\%)/\text{TiO}_2$ 催化剂的 EDS 谱图

Fig.2 EDS patterns of $\text{Ag}_2\text{CO}_3(1.5\%)/\text{TiO}_2$

2.1.3 BET

表 1 列出了 $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{TiO}_2$ 复合催化剂的比表面积。由表 1 可以看出, 在 TiO_2 表面沉积 Ag_2CO_3 后, 催化剂的比表面积均有一定程度的减小, 其原因是在复合催化剂中, Ag_2CO_3 不是以单一微粒形式独立存在, 而是自然沉积在 TiO_2 表面, 并封堵 TiO_2 表面原有的部分微孔结构, 造成比表面的减小。结合光催化活性结果可知, 光催化活性的差异不是由比表面积差异而引起的。

表 1 $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂的比表面积

Tab.1 BET of $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{TiO}_2$ catalysts

Atomic ratio (Ag/Ti)/%	BET/(m^2/g)
0	42.6
0.5	41.2
1.0	39.3
1.5	38.3
2.0	39.1
3.0	37.4

2.2 催化剂的光生电荷分离特性

2.2.1 表面光电压

表面光电压是固体表面的光生伏特效应, 是光致电子跃迁的结果。半导体催化剂在光辐射作用下, 价电子发生跃迁形成电子-空穴对是产生表面光电压的前提。同时电子-空穴对的有效分离是影响表面光电压大小的关键因素。表面光电压越大, 表明催化剂中的光生电子-空穴对能够得到有效分离, 则催化剂将表现出良好的光响应活性。图 3 所示为 $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{TiO}_2$ 复合催化剂的表面光电压谱图。由图 3 可以看出, 空白 TiO_2 主要在波长小于 350 nm 的紫外光作用下产生光响应, 且表面光电压小, 说明 TiO_2 中电子-空穴对容易复合, 对光的利用率较低。

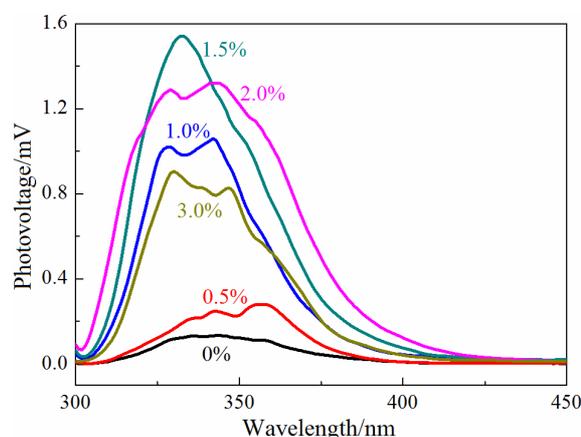


图 3 $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂的表面光电压响应

Fig.3 Surface photovoltage responses of $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{TiO}_2$ catalysts

Ag_2CO_3 与 TiO_2 复合后, 表面光电压的响应波长出现红移, 催化剂在长波方向的表面光电压有一定程度的增加, 这是催化剂中 Ag_2CO_3 组分对可见光吸收的结果。尤其值得注意的是, Ag_2CO_3 的存在更为显著地增强了催化剂在短波长范围的表面光电压, 表明复合催化剂中的 Ag_2CO_3 有效阻止了 TiO_2 光生电子-空穴的复合。然而, 从图 3 也可以看出, 过多的 Ag_2CO_3 也会降低复合催化剂的表面光电压, 这是过量的 Ag_2CO_3 覆盖在 TiO_2 的表面, 阻碍了对 TiO_2 的激发。 Ag_2CO_3 含量为 1.5% 时复合催化剂具有最好的光电响应性能。一般而言^[19], 强的表面光电压信号代表高的光生电荷分离速率, 高的光生电荷分离速率有利于形成活性自由基, 增强光催化活性。该结果与光催化活性结果一致。

2.2.2 相位角

图4所示为 $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{TiO}_2$ 复合催化剂相位角图。相位角为正值,表明在入射光照射下,光电子转移至测试电极上,复合催化剂的相位角方向与空白 TiO_2 一致,表明 Ag_2CO_3 的负载没有改变空白 TiO_2 光生电子运动方向,复合光催化剂光照后光生电子依然向 ITO 测试上电极运动。

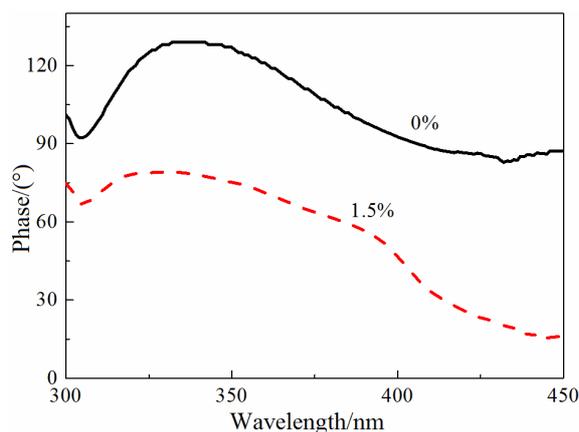


图4 $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂的相位角图谱

Fig.4 Phase spectra of $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{TiO}_2$ catalysts

2.3 催化性能评价

为考察复合催化剂的光催化降解有机物性能,将不同 Ag_2CO_3 含量的催化剂加入甲基橙溶液(10 mg/L)中,在模拟太阳光下照射 16 min,不同催化剂体系对甲基橙的脱色率如表 2 所示。

表2 $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂降解甲基橙脱色率

Tab.2 Catalytic activity of $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{TiO}_2$ catalysts for methyl orange decolorization /%

Atomic ratio (Ag/Ti)	Decolorization efficiency
0	34.2
0.5	53.6
1.0	61.7
1.5	68.0
2.0	65.8
3.0	60.5

由表 2 可以看出,空白 TiO_2 对甲基橙的脱色率为 34.2%,而复合催化剂中 Ag_2CO_3 含量为 0.5%时,甲基橙的脱色率即提高到 53.6%,表明 Ag_2CO_3 可以有效提高 TiO_2 的光催化降解有机物活性。结合 $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂的表面光电势图可知,复合催化剂降解甲基橙性能的提高,来源于 Ag_2CO_3 与 TiO_2 形成的异质结能够有效地将光生电子-空穴对分离,使得光生载流子的利用率得到提高所致。其中 Ag_2CO_3 含量为 1.5%时,复合催化剂表现出最好的光催化降解活性,甲基橙的脱色率达到 68%。

在 Ag_2CO_3 含量为 1.5%的光催化降解体系中分别加入苯醌(BQ)、异丙醇(IPO)和草酸铵(AO)捕获剂,经模拟太阳光下照射 16 min 后,甲基橙的脱色率如表 3 所示。

表3 捕获剂对 $\text{Ag}_2\text{CO}_3(1.5\%)/\text{TiO}_2$ 催化剂降解甲基橙脱色率的影响

Tab.3 Effects of scavengers on methyl orange decolorization over $\text{Ag}_2\text{CO}_3(1.5\%)/\text{TiO}_2$ catalyst

Scavenger	Decolorization efficiency/%
Blank	68.0
IPO	60.5
AO	24.9
BQ	8.6

由表 3 可以看出,在苯醌存在的体系中,甲基橙的脱色率下降到 8.6%,表明光催化反应体系中 $\cdot\text{O}_2^-$ 活性自由基是参与甲基橙降解反应的主要活性自由基, $\cdot\text{O}_2^-$ 自由基与苯醌由于猝灭效应导致甲基橙的脱色率即降低。草酸铵捕获剂存在的体系中,甲基橙的脱色率也下降到 24.9%,说明 h^+ 空穴也是甲基橙光催化降解反应中的主要中间体。而 $\cdot\text{OH}$ 自由基(被异丙醇捕获)只是光催化降解体系中的次要活性中间体。

2.4 催化机理探讨

Ag_2CO_3 修饰后 TiO_2 光催化活性增强机理可由图 5 描述^[1, 20]。

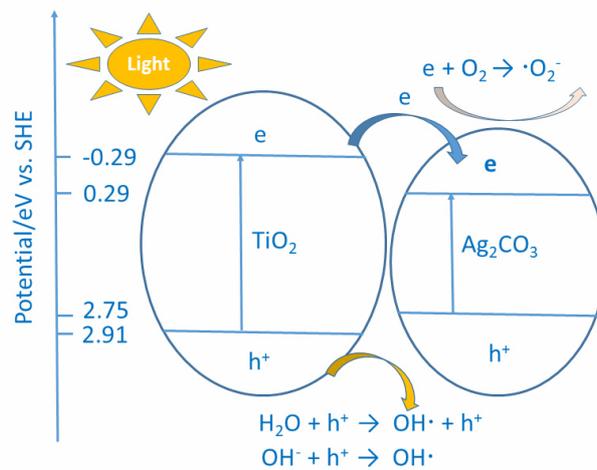


图 5 $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{TiO}_2$ 催化剂光生电子-空穴分离机理^[1, 20]

Fig.5 Mechanism of photo-induced electron-hole pair of $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{TiO}_2$ catalyst^[1, 20]

TiO_2 的价带和导带电势分别为 2.91 和 -0.29 eV, Ag_2CO_3 的价带和导带电势则分别为 2.75 和 0.29 eV。由于 Ag_2CO_3 的导带电势位于 TiO_2 导带电势和价带电势之间, 使得 TiO_2 的价带电子吸收光被激发到导带, 价电子在回落的过程中优先跃迁至 Ag_2CO_3 的导带, 从而实现 TiO_2 光生电子-空穴的有效分离。 Ag_2CO_3 的价电子将反应液中的溶解氧还原为 $\cdot\text{O}_2^-$ 活性自由基, TiO_2 中的空穴 h^+ 则将水氧化为 $\cdot\text{OH}$ 自由基, 这两种自由基与甲基橙发生反应, 从而达到光催化降解脱色的目的。

3 结论

Ag_2CO_3 是一种低带宽的贵金属半导体光催化剂, 本文通过化学沉积法将 Ag_2CO_3 原位沉积在宽带 TiO_2 表面制备得到 $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{TiO}_2$ 复合催化剂, 通过研究得到以下结论:

- 1) Ag_2CO_3 的沉积使复合催化剂比表面积减小。
- 2) Ag_2CO_3 与 TiO_2 的复合不仅增加了复合催化剂在可见光范围的表面光电压, 在紫外光区域的表面光电压得到显著增强。 Ag_2CO_3 的复合促进了 TiO_2 光致电子-空穴对的有效分离。
- 3) $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{TiO}_2$ 复合催化剂对甲基橙具有良好的光催化降解活性, Ag/Ti 原子比为 1.5% 时, 催化剂对甲基橙表现出最好的脱色性能。 $\cdot\text{O}_2^-$ 自由基和 h^+ 空穴是光催化降解反应中的主要活性自由基。

参考文献:

- [1] ALI I, KIM S R, KIM S P, et al. Anodization of bismuth doped TiO_2 nanotubes composite for photocatalytic

degradation of phenol in visible light[J]. *Catalysis today*, 2017, 282: 31-37.

- [2] LIANOS P. Review of recent trends in photoelectrocatalytic conversion of solar energy to electricity and hydrogen[J]. *Applied catalysis B: Environmental*, 2017, 210: 235-254.
- [3] 卢燕, 钟俊波, 李建章, 等. 光还原法制备 Pd/ZnO 及其光催化脱色性能研究[J]. *贵金属*, 2013, 34(3): 17-19.
LU Y, ZHONG J B, LI J Z, et al. Photocatalytic activity of Pd/ZnO prepared by photodeposition method[J]. *Precious metals*, 2013, 34(3): 17-19.
- [4] GHOSH S, DAS A P. Modified titanium oxide (TiO_2) nanocomposites and its array of applications: a review[J]. *Toxicological & environmental chemistry*, 2015, 97: 491-514.
- [5] YANG S Y, CHOI W, PARK H. TiO_2 nanotube array photoelectrocatalyst and Ni-Sb-SnO₂ electrocatalyst bifacial electrodes: A new type of bifunctional hybrid platform for water treatment[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2015, 7: 1907-1914.
- [6] 祁洪飞, 刘大博, 戴松岳, 等. Au/ TiO_2 阵列材料的制备及其光催化性能研究[J]. *贵金属*, 2017, 38(S1): 116-119.
QI H F, LIU D B, DAI S Y, et al. Preparation and photocatalysis performance of Au/ TiO_2 array films[J]. *Precious metals*, 2017, 38(S1): 116-119.
- [7] GEORGIEVA J, VALOVA E, ARMYANOV S, et al. A simple preparation method and characterization of B and N co-doped TiO_2 nanotube arrays with enhanced photo-

- electrochemical performance[J]. Applied surface science, 2017, 413: 284-291.
- [8] ZHANG Y, GU D, ZHU L, et al. Highly ordered $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ nanotube arrays for efficient photocatalytic degradation of nitrobenzene[J]. Applied surface science, 2017, 420: 896-904.
- [9] YI Z, YE J, KIKUGAWA N, et al. An orthophosphate semiconductor with photooxidation properties under visible light irradiation[J]. Nature materials, 2010, 9: 559-564.
- [10] LOU Z, LOU B, WANG Z, et al. $\text{Ag}_6\text{Si}_2\text{O}_7$: A silicate photocatalyst for the visible region[J]. Chem mater, 2014, 26: 3873-3875.
- [11] CHEN J J, ZHU J X, DA Z L, et al. Improving the photocatalytic activity and stability of graphene-like BN/AgBr composites[J]. Applied surface science, 2014, 313: 1-9.
- [12] TANG J T, LIU Y H, LI H Z, et al. A novel Ag_3AsO_4 visible-light-responsive photocatalyst: Facile synthesis and exceptional photocatalytic performance[J]. Chemical communications, 2013, 49: 5498-5500.
- [13] WANG H, LI J, HUO P, et al. Preparation of $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{MWNTs}$ composite photocatalysts for enhancement of ciprofloxacin degradation[J]. Applied surface science, 2016, 366: 1-8.
- [14] XU H, ZHU J, SONG Y, et al. Fabrication of AgX -loaded Ag_2CO_3 ($X = \text{Cl}, \text{I}$) composites and their efficient visible-light-driven photocatalytic activity[J]. Journal of alloys and compounds, 2015, 622: 347-357.
- [15] CHEN J, ZHONG J, LI J, et al. Synthesis and characterization of novel $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ composite photocatalysts with excellent solar photocatalytic activity and mechanism insight[J]. Molecular catalysis, 2017, 435: 91-98.
- [16] LI T, HU X, LIU C, et al. Efficient photocatalytic degradation of organic dyes and reaction mechanism with $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ photocatalyst under visible light irradiation[J]. Journal of molecular catalysis A: Chemical, 2016, 425: 124-135.
- [17] FENG C, LI G, REN P, et al. Effect of photo-corrosion of Ag_2CO_3 on visible light photocatalytic activity of two kinds of $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{TiO}_2$ prepared from different precursors[J]. Applied catalysis B: Environmental, 2014, 158/159: 224-232.
- [18] YANG X, LI R, WANG Y, et al. Solvent-induced controllable synthesis of recyclable Ag_2CO_3 catalysts with enhanced visible light photocatalytic activity[J]. Ceramics international, 2016, 42: 13411-13420.
- [19] 李敏娇, 张述林, 卢燕, 等. La^{3+} 掺杂 TiO_2 的制备及光催化性能研究[J]. 钢铁钒钛, 2014, 35(1): 32-35.
- LI M J, ZHANG S L, LU Y, et al. Preparation of La^{3+} -doped TiO_2 and its photocatalytic performance[J]. Iron steel vanadium titanium, 2014, 35(1): 32-35.
- [20] ZHAO S, CHEN S, YU H, et al. $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ hybrid photocatalyst with wide absorption wavelength range and effective photogenerated charge separation[J]. Separation and purification technology, 2012, 99: 50-54.