

CNT/ β -AgVO₃ 混杂材料的制备及其光催化分解水析氧性能

赵学国* 黄祖志

(江西省景德镇陶瓷学院,材料科学与工程学院,景德镇 333001)

摘要: 采用水热法合成出单斜结构的 β -AgVO₃ 纳米棒和 CNT/ β -AgVO₃ 光催化剂,在可见光模拟系统中以碘酸钾为电子捕获剂,检测氧气生成速率表征催化剂的光催化性能,并借助 X 射线衍射(XRD)分析、扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)、紫外-可见光漫反射吸收光谱(UV-Vis)等对催化剂粉体进行了表征。实验结果表明,CNT 附着在 β -AgVO₃ 颗粒表面有利于光生电子的转移和光解水析氧反应。CNT/ β -AgVO₃ 催化剂较之纯 β -AgVO₃ 催化剂活性显著提高。当 CNT 附着量为 1.5%时,析氧速率可稳定在 250 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 。

关键词: 光催化剂; β -AgVO₃; 分解水; 氧气

中图分类号: O643.32

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2015)01-0069-05

DOI:10.11862/CJIC.2015.048

Preparation and Photocatalytic Performance of CNT/ β -AgVO₃ Hybrid Materials for Oxygen Evolution from Water

ZHAO Xue-Guo* HUANG Zu-Zi

(School of Materials Science and Technology, Jingdezhen Ceramic Institute, Jingdezhen, Jiangxi 333001, China)

Abstract: β -AgVO₃ nanowires with monoclinic structure were synthesized by hydrothermal method. C nanotube (CNT) as an effective cocatalyst was loaded onto β -AgVO₃ photocatalyst. The photocatalytic activity of CNT/ β -AgVO₃ was performed by its O₂ evolution performance under UV-Vis irradiation while KIO₃ was used as electron acceptor, and the photocatalyst was characterized by XRD, SEM, TEM and UV-Vis absorption spectrum. The results showed that the photocatalytic activity of CNT/ β -AgVO₃ was superior to that of pure β -AgVO₃, and loaded CNT can improve the interfacial electron transfer and the O₂ evolution. When the amount of loaded CNT was 1% (wt), the stable average oxygen evolution rate was about 250 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$.

Key words: photocatalysts; β -AgVO₃; water splitting; oxygen

随着工业化的进步和大量化石燃料的开发及使用,由其引发的环境问题已引起世界各国政府的广泛关注。应用半导体光催化剂氧化降解有机物污染已成为重要的方法之一。以半导体金属氧化物作为光催化剂降解处理有机污染物具有活性高、成本低、常温降解彻底等众多优点,受到研究人员的广泛关注^[1-2]。钒酸银是一种可见光响应型光催化剂,它包括正钒酸银(Ag₃VO₄)、偏钒酸银(AgVO₃)和焦

酸银(Ag₄V₂O₇)^[3]等,研究较多的是正钒酸银^[4-5]和偏钒酸银^[6-7],文献^[8]中曾报道 Ag₃VO₄ 催化剂在可见光照射下,在硝酸银水溶液中能氧化水析出 O₂。偏钒酸银是一种新型窄宽带半导体光催化剂(禁带宽度约为 2.2 eV),在可见光区能产生强烈的吸收,光催化实验表明其催化性能良好,能有效降解溶液中的有机物^[9],但在水溶液中关于其析氧性能还未见报道。

半导体复合是近年来光催化剂材料研究的一

收稿日期:2014-06-24。收修改稿日期:2014-10-25。

国家自然科学基金(No.)资助项目。

*通讯联系人。E-mail:zhaoxueguo601@163.com

个新方向,它将 2 种具有能级匹配合适的半导体材料组合在一起,通过产生的内建电场使载流子作定向传输,可有效分离电子-空穴,提高了催化剂量子效率^[10-11]。为提高 AgVO_3 催化剂光解水析氧的能力,本文采用水热反应法合成出 $\text{CNT}/\beta\text{-AgVO}_3$ 异质结催化剂粉体,将 CNT (carbon nanotube) 附载在 $\beta\text{-AgVO}_3$ 纳米线表面,以提高光生电子空穴的分离效率,并在可见光模拟系统中研究了附载的 CNT 对 $\beta\text{-AgVO}_3$ 催化剂光解水析氧性能的影响。

1 实验部分

1.1 样品的制备

实验所用试剂为偏钒酸铵(AR)、硝酸银(AR)、浓硫酸(AR),实验用水为去离子水。

1.2.1 酸化 CNT 的制备

将 1 g 碳纳米管放入浓硫酸与硝酸(3:1)的混合酸中回流 24 h,经离心分离并用碱中和后,用蒸馏水反复清洗于 80 °C 下烘干待用。

1.2.2 $\beta\text{-AgVO}_3$ 纳米棒的制备

将一定量的偏钒酸铵和硝酸银分别溶入水中,使 $n_{\text{Ag}}/n_{\text{VO}_3}=1$,两溶液混合后可形成泛红黄色粉末,将该沉淀物过滤并反复用水清洗后,移置反应釜内并加适量去离子水于 180 °C 水热反应 18 h,制得 $\beta\text{-AgVO}_3$ 粉体。

1.2.3 $\text{CNT}/\beta\text{-AgVO}_3$ 复合催化剂的制备

将一定量的酸化碳纳米管加入到偏钒酸铵水溶液中,超声分散后加入化学计量的硝酸银溶液,形成一黄中显黑的沉淀物,将沉淀物过滤并用清水反复清洗后移入反应釜中,加入适量蒸馏水后于 180 °C 水热反应 18 h,制得浅黄色 $\text{CNT}/\beta\text{-AgVO}_3$ 粉体。

1.2 样品表征

样品的结构表征采用日本理学 DMAX-RB X 射线粉末衍射仪(XRD)完成, $\text{Cu K}\alpha$ 辐射,靶电压 40 kV,电流 40 mA, $\lambda=0.154\ 18\ \text{nm}$,石墨单色器滤波,扫描范围(2θ) $10^\circ\sim 70^\circ$,扫描速度 $0.02^\circ\cdot\text{s}^{-1}$ 。粉末样品压片后进行衍射分析,采用闪烁计数器控测衍射线强度。采用日本 JEM-2010 型透射电子显微镜(TEM)和日本 JSM25900 型扫描电子显微镜(SEM)研究样品形貌,阴极 LaB_6 ,加速电压 200 kV。采用 Nicolet 7000-C 型傅立叶红外光谱仪(波数 $4\ 000\sim 400\ \text{cm}^{-1}$,分辨率 $4\ \text{cm}^{-1}$)对样品进行结构分析,试样采用高纯 KBr 与粉末样品压片进行红外光谱测试。采用气相色谱仪(GC-950 上海海欣色谱仪器有限公司)进行

催化剂活性测试;禁带宽度测试采用 Lambda 850 紫外-可见近红外分光光度计。

1.3 样品催化活性表征

使用内置型光源(250 W 氙灯)光反应器,气体闭合回路系统(氮气做载气),采用 1 g 催化剂,反应液为 600 mL 去离子水和 0.30 g KIO_3 ,磁力搅拌,采用气相色谱对析氧量进行检测。

2 结果与讨论

2.1 物相结构分析

图 1 为实验中所制备的纯 $\beta\text{-AgVO}_3$ (B)、0.5% CNT/AgVO_3 (C)、1% CNT/AgVO_3 (D)、1.5% CNT/AgVO_3 (E)及标准 $\beta\text{-AgVO}_3$ (A)的 XRD 图。从图 1 中可知, AgNO_3 与 NH_4VO_3 反应形成的前驱体经 180 °C 水热处理 15 h 后形成的偏钒酸银,其主要衍射峰与标准卡片(JCPDS No.29-1154)中单斜相 $\beta\text{-AgVO}_3$ 的(112), ($\bar{4}11$), ($\bar{6}02$)和($\bar{1}12$)晶面衍射峰相一致;同时,从该图中还可以观察到,样品中引入的 CNT 对 $\beta\text{-AgVO}_3$ 衍射峰峰位未产生影响,这可能是其引入量较少的缘故。比较各反应产物与标准 $\beta\text{-AgVO}_3$ 衍射峰位,可知产物(501)晶面衍射峰相对强度比标准卡片中的(501)晶面衍射峰要高很多,表明,前驱体经过 180 °C 水热反应后结构出现了择优生长,这与以下 TEM 分析结果相吻合。

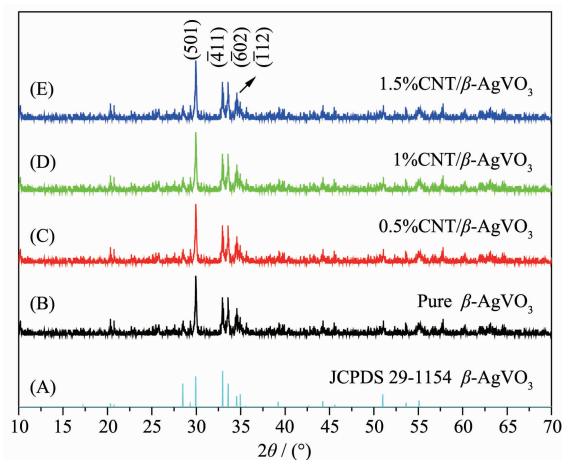


图 1 纯 $\beta\text{-AgVO}_3$ (B)和 0.5% CNT/AgVO_3 (C)、1% CNT/AgVO_3 (D)、1.5% CNT/AgVO_3 (E)和标准 $\beta\text{-AgVO}_3$ (A)的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of pure $\beta\text{-AgVO}_3$ (B) and 0.5% CNT/AgVO_3 (C), 1% CNT/AgVO_3 (D), 1.5% CNT/AgVO_3 (E) and standard $\beta\text{-AgVO}_3$ (A)

2.2 物相形貌分析

图 2A、2B 为水热反应所制备 1.5% $\text{CNT}/\beta\text{-AgVO}_3$

AgVO₃ 粉体 SEM 显微照片及其相应能谱图。从图 2A 中可观察到, 由水热法所合成的 β -AgVO₃ 粉体颗粒宽约 100~200 nm, 长约 2 μ m 以上。对图 2A 区域成份分析结果如图 2B 所示, 各元素原子百分比为: Ag:V:O:C=16.58:15.63:55.84:1.89, 其中 $n_{\text{Ag}}/n_{\text{V}} \approx 1$, 与 AgVO₃ 中 Ag 与 V 的比例非常接近, 而且检测出的 C 含量, 比实际加入量稍大, 可能是 CNT 在催化剂粉体中分散不均所致。

图 3A、3B、3C 分别为 1.5% CNT/ β -AgVO₃ 粉体 TEM 显微照片、a 区颗粒边缘 HRTEM 图及 b 区颗粒边缘 HRTEM 图。图 3A 进一步清晰表明, 水热法所合成的 β -AgVO₃ 粉体颗粒呈纳米棒结构, 宽约

100~200 nm, 长度达到 1~2 μ m 以上。对图 3A 中单个颗粒边缘高分辨成像 (图 3B) 后可观察到, β -AgVO₃ 颗粒与 CNT 之间通过 β -AgVO₃ 颗粒边缘约 10 nm 厚的无定形层相连, 形成异质结结构。方框 b 中所在区域高分辨 TEM 图像如图 3C 所示, 从图中可知, 实验中所合成的 β -AgVO₃ 纳米棒为单晶结构, 与长度方向近似垂直的晶面间距为 0.299 nm, 对应于单斜 β -AgVO₃(501) 晶面, 而与长度方向成近 60° 夹角的晶面间距为 0.297 nm, 相应于单斜 β -AgVO₃(211) 晶面, 经测量两晶面夹角约为 60°, 与理论计算十分吻合, 说明, 水热法所合成的 β -AgVO₃ 纳米棒沿 [501] 晶向择优生长。

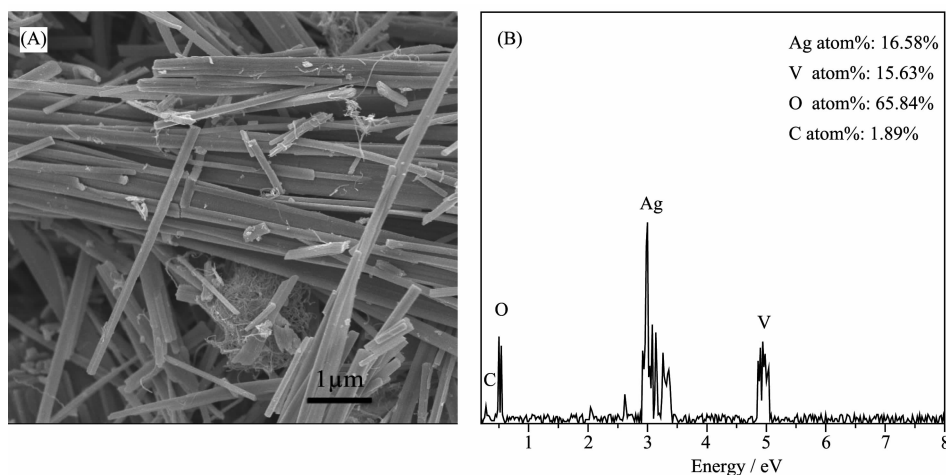


图 2 水热反应所制备 1.5% CNT/ β -AgVO₃ 粉体 SEM 显微照片(A)及其能谱图(B)

Fig.2 SEM image of 1.5% CNT/ β -AgVO₃ powder (A) and its corresponding EDS (B)

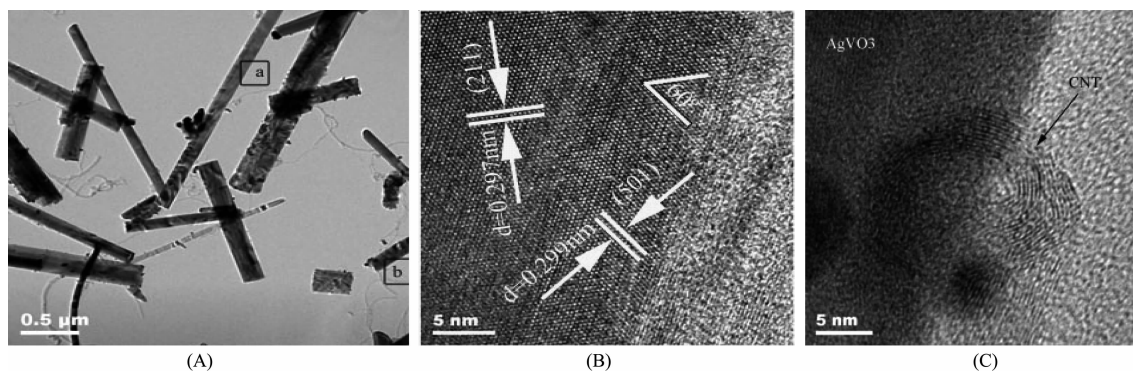


图 3 (A) 1.5% CNT/ β -AgVO₃ 催化剂粉体 TEM 显微照片; (B), (C) 分别为图 3A 中方框 a 区和 b 区 HRTEM 照片

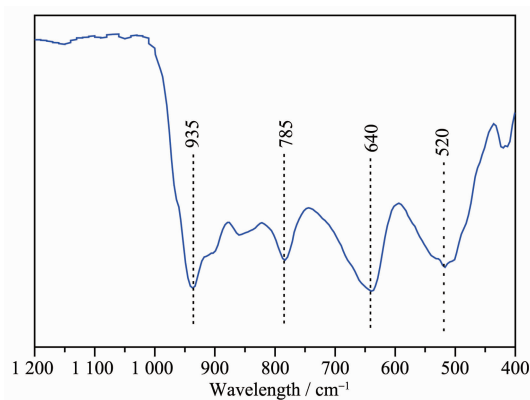
Fig.3 (A) TEM image of 1.5% CNT/ β -AgVO₃ catalyst, (B) HRTEM image of the local enlarged image from the boxed region a in Fig.3A, and (C) HRTEM image of the local enlarged image from the boxed region b in Fig.3A

2.3 傅立叶红外光谱及紫外可见光漫反射吸收光谱分析

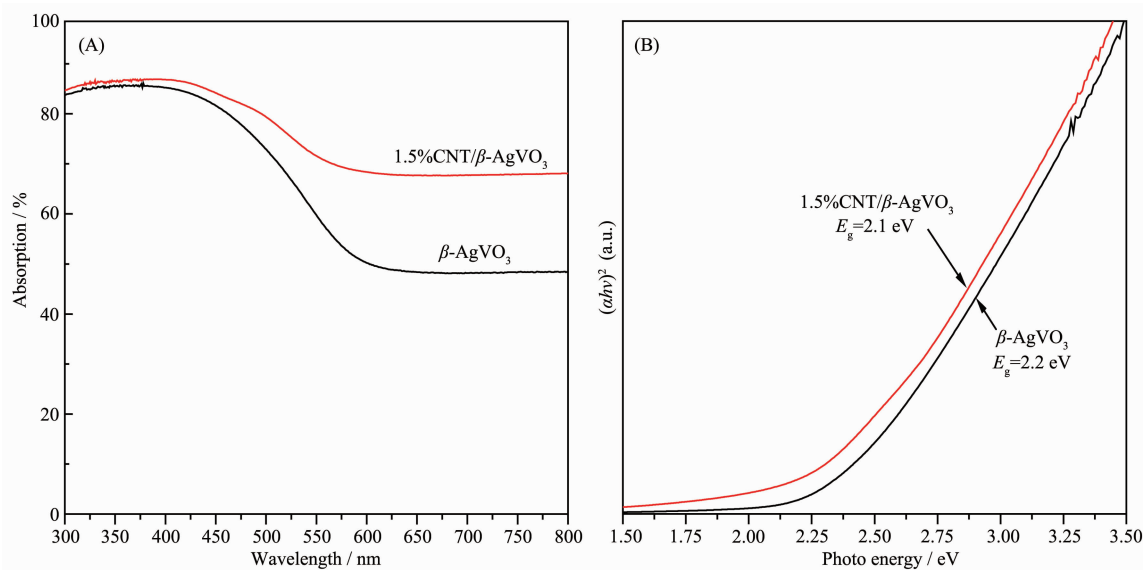
β -AgVO₃ 粉体傅立叶红外光谱图如图 4 所示, 曲线中位于 400~800 cm⁻¹ 吸收峰是 O-V-O 分子振

动吸收谱带; 位于 935 cm⁻¹ 左右吸收峰为 -V=O 的伸缩振动峰^[12], 说明 β -AgVO₃ 样品中含有 O-V-O 和 -V=O 键。

1.5% CNT/ β -AgVO₃ 粉体紫外可见光吸收光谱

图 4 β -AgVO₃ 粉体傅立叶红外光谱图Fig.4 FTIR spectrum of β -AgVO₃ powder

图如图 5A 所示。从图 5A 中可以看出:(1) 纯 β -AgVO₃ 对可见光均有不同程度的吸收,但对位于 300~550 nm 之间的可见光吸收较强;(2) 当 β -

图 5 $x\%$ CNT/ β -AgVO₃ ($x=0, 1.5$) 粉体紫外可见光吸收光谱(A)及其 $(\alpha h\nu)^2$ - $h\nu$ 曲线(B)Fig.5 UV-Vis absorption spectrum (A) of $x\%$ CNT/ β -AgVO₃ ($x=0, 1.5$) powder and the $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$ plot (B) for determining the absorption onset of 1.5%CNT/ β -AgVO₃ powder

2.4 光催化性能表征

$x\%$ CNT/ β -AgVO₃ ($x=0, 0.5, 1, 1.5$) 催化剂光解水析氧性能受光照时间影响,其关系如图 6 所示。从图 6 中可知:(1) $x\%$ CNT/ β -AgVO₃ ($x=0, 0.5, 1, 1.5$) 催化剂光解水析氧性能与光照时间成近线性关系;(2) 随着 CNT 附载量的增多, β -AgVO₃ 催化剂光解水析氧能力得到显著提高,纯 β -AgVO₃ 催化剂光解水析氧速率约为 $70\sim 80 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$; 附载 1% CNT 后, β -AgVO₃ 催化剂光解水析氧速率提高到 $220 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$; 进一步附载 CNT 后(1.5%), β -AgVO₃ 催化剂光解水析氧速率增加变缓,但也达到 250

AgVO₃ 颗粒表面附着少量的 CNT 后,催化剂粉体对 600~800 nm 之间可见光的吸收出现了明显增强现象,如当 1.5% CNT 附载后,催化剂粉体对 600 nm 可见光的吸收比例从 50% 提高到 75%。在相同可见光照射下,增强催化剂对可见光的吸收意味着可产生更多的电子空穴对,有助于提高催化剂催化活性。此外,根据半导体的吸收系数 α 与光学带隙之间的关系式 $(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)$ 作图(图 5B 所示)(α 为吸收系数; $h\nu$ 为光子能量; A 为常数; E_g 为禁带宽度),由 β -AgVO₃ 可见光吸收光谱的数据可计算出 β -AgVO₃ 禁带宽度 E_g 为 2.2 eV,这与文献所报道的结果相同^[9]。此外,根据 1.5% CNT/ β -AgVO₃ 可见光吸收光谱数据也可计算出此时催化剂粉体禁带宽度为 2.1 eV,说明附载少量 CNT 可减小 β -AgVO₃ 的带隙。

$\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$,说明,附载 CNT 能有效提高 β -AgVO₃ 光催化剂活性。

根据文献可知^[13],氧化物半导体带边电位强烈受禁带宽度的影响,其导带、价带电位与禁带关系如下:

$$E_{\text{cb}} = 1.23 - E_g/2$$

$$E_{\text{vb}} = 1.23 + E_g/2$$

其中 E_{cb} 、 E_{vb} 、 E_g 分别表示半导体的导带电位、价带电位(以标准氢电极电位为基准)及其禁带宽度。将 $E_g = 2.2 \text{ eV}$ 代入,可计算出 β -AgVO₃ 的导带电位约为 0.1 V,价带电位约为 2.4 V,这与文献中所报道的结

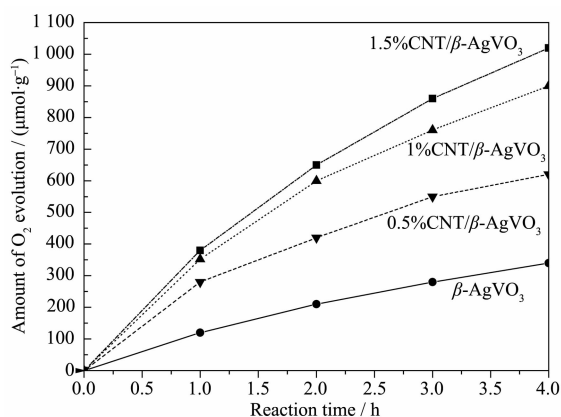


图 6 $x\%$ CNT/ β -AgVO₃ ($x=0, 0.5, 1, 1.5$) 催化剂光解水析氧性能与光照时间关系图

Fig.6 Dependence of O₂ evolution performance on irradiation time over $x\%$ CNT/ β -AgVO₃ ($x=0, 0.5, 1, 1.5$)

果非常接近^[5]。由于 β -AgVO₃ 的价带电位远高于水的氧化电位(约为 1.8 V),故它具有一定的光解水析氧性能。当少量的 CNT 附载于 β -AgVO₃ 颗粒表面后,由于 CNT 具有较高的功函数(5 eV)和良好的导电性能, β -AgVO₃ 半导体光照后产生的光生电子在电势作用下会迁移到 CNT 表面上,实现了光生电子在 p 型 β -AgVO₃ 催化剂表面的分离,抑制了半导体中光生电子与空穴的复合,有效提高了催化剂的量子效率,使 β -AgVO₃ 半导体光生空穴能有效地夺取水分子上的电子,将水分子劈裂而析出氧气。聚集在 CNT 表面的光生电子会为溶液中的 KIO₃ 所捕获,抑制 H₂ 的生成,避免了由光氧化还原反应中产生的 O₂ 和 H₂ 复合,提高了 β -AgVO₃ 光催化剂析氧活性。因此,适量附载 CNT 至 β -AgVO₃ 纳米棒中,可有效提高 β -AgVO₃ 的光催化析氧性能。

3 结 论

以偏钒酸铵和硝酸银为原料,采用水热法制备出单斜结构 β -AgVO₃ 纳米棒,并在 β -AgVO₃ 粉体颗

粒表面附着 CNT,制成 CNT/ β -AgVO₃ 异质结光催化剂,借助 XRD,SEM,TEM,UV-vis 等手段对样品进行了表征,讨论了 CNT 附载量对 β -AgVO₃ 光催化析氧活性的影响。结果表明:

- (1) 所制备的 β -AgVO₃ 粉体禁带宽度为 2.2 eV;
- (2) 少量 CNT 可与 β -AgVO₃ 纳米棒形成异质结光催化剂,在可见光模拟系统中 CNT 能显著提高 β -AgVO₃ 光催化析氧活性;
- (3) 当 CNT 附载量为 1.5wt% 时, β -AgVO₃ 光解水析氧速率可达到 250 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 左右。

参考文献:

- [1] Chen X B, Liu L, Yu P, et al. *Science*, **2011**,**331**:746-750
- [2] Yi Z G, Ye J H, Naoki K, et al. *Nat. Mater.*, **2010**,**9**:559-563
- [3] Ryoko K, Hideki K, Hisayoshi K, et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2003**,**5**:3061-3065
- [4] ZHANG Yon-Lai (张永来), DING Hong (丁红), LIU Fu-Jian (刘福建), et al. *Chin. J. Catal.* (催化学报), **2008**,**29**:783-787
- [5] Huang C M, Pan G T, Li Y C, et al. *Appl. Catal. A: Gen.*, **2009**,**358**:164-172
- [6] Rout C S, Gautam U, Bando Y, et al. *Sci. Adv. Mater.*, **2010**,**2**:407-412
- [7] KONG Dong-Qin(孔冬青), SUN Jian-Zhi(孙建之). *Chinese J. Spectrosc. Lab.* (光谱实验室), **2013**,**30**:3353-3355
- [8] Konta R, Kato H, Kobayashi H, et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2003**,**5**:3061-3065
- [9] Xu J, Hu C G, Xi Y, et al. *J. Solid State Sci.*, **2012**,**14**:535-539
- [10] Ji Y X, Cao J F, Jiang L Q, et al. *J. Alloys Compd.*, **2014**,**590**:9-14
- [11] Chen L Y, Zhang W D. *Appl. Surf. Sci.*, **2014**,**301**:428-435
- [12] Gao X T, Rui Z P, Xin Qin, et al. *Catal. Lett.*, **1994**,**23**:321-337
- [13] Matsumoto Y. *J. Solid State Chem.*, **1996**,**126**:227-234