

Ag₂CO₃/BiVO₄ 复合微米片光催化剂的制备、表征及光催化机理

刘仁月¹ 吴 榛¹ 白 羽¹ 余长林^{*,1} 李家德¹ 舒 庆¹ 杨 凯^{1,2}

(¹ 江西理工大学冶金与化学工程学院, 赣州 341000)

(² 福州大学能源与环境光催化国家重点实验室, 福州 350002)

摘要: 采用水热法制备粒径为 1~2 μm 的 BiVO₄ 微米片, 然后在微米片表面沉积不同含量的 Ag₂CO₃ 颗粒, 制备 Ag₂CO₃/BiVO₄ 复合微米片光催化剂。利用 X 射线粉末衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、红外光谱(FIR)、紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis DRS)、光致发光(PL)光谱、瞬态光电流-时间响应对催化剂进行表征。以可见光为光源, 罗丹明 B 为降解对象进行光催化活性测试。结果表明, 复合适量 Ag₂CO₃ 有利于提高光催化剂的比表面积, 改善催化剂的表面性能。活性测试结果表明, 当复合 10%(w/w)Ag₂CO₃ 时, Ag₂CO₃/BiVO₄ 光催化活性最佳, 比纯 BiVO₄ 提高 4.4 倍。光致发光(PL)光谱、瞬态光电流-时间响应测试结果表明, 复合 Ag₂CO₃ 能有效抑制光生电子与空穴的复合。自由基捕获实验结果表明, 该体系的活性氧物质为空穴和羟基自由基。Ag₂CO₃/BiVO₄ 复合光催化剂活性提高的原因, 是较宽带隙的 Ag₂CO₃ 与较窄带隙的 BiVO₄ 形成的异质结有效抑制了光生电子与空穴的复合, 同时两者适宜的能带结构保证产生更多的空穴, 从而具有更强的氧化能力。

关键词: BiVO₄ 微米片; 异质结; 可见光; Ag₂CO₃; 空穴

中图分类号: O643.36 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2017)03-0519-09

DOI: 10.11862/CJIC.2017.062

Preparation, Characterization and Photocatalytic Mechanism of Ag₂CO₃/BiVO₄ Composite Microsheets

LIU Ren-Yue¹ WU Zhen¹ BAI Yu¹ YU Chang-Lin^{*,1} LI Jia-De¹ SHU Qing¹ YANG Kai^{1,2}

(¹School of Metallurgy and Chemical Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou, Jiangxi 341000, China)

(²State Key Laboratory of Photocatalysis on Energy and Environment, Fuzhou University, Fuzhou 350002, China)

Abstract: BiVO₄ microsheets with particle size of 1~2 μm were fabricated by hydrothermal method. Then, Ag₂CO₃/BiVO₄ composite microsheet photocatalysts with different contents of Ag₂CO₃ were synthesized via precipitation method. The products were characterized by powder X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform-infrared (FTIR) spectroscopy, UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy (DRS), photoluminescence (PL) emission spectroscopy, transient photocurrent-time response. The photocatalytic activity of the samples were evaluated by photocatalytic degradation of rhodamine B under visible light irradiation. The results showed that loading of Ag₂CO₃ was beneficial to improve the specific surface area and surface properties of the catalyst. Activity test indicated that BiVO₄ loaded with optimal 10%(w/w)Ag₂CO₃ resulted in 4.4 times increase in activity with respect to BiVO₄ under visible light illumination. The results of photoluminescence (PL) emission spectroscopy and transient photocurrent-time response showed that the coupled Ag₂CO₃ can effectively inhibit the recombination of photogenerated electrons and holes. Active radicals trapping experiments indicated that hole and hydroxyl radicals were the reactive oxygen species in this Ag₂CO₃/BiVO₄

收稿日期: 2016-11-05。收修稿日期: 2016-12-30。

国家自然科学基金 (No.21567008, 21263005)、江西理工大学清江青年英才支持计划、江西省教育厅高等学校科技落地计划项目 (No. KJLD14046)、2016 年江西省 5511 科技创新人才资助计划和江西省自然科学基金 (No.20161BAB203090) 资助。

*通信联系人。E-mail: yuchanglinjx@163.com

system. The enhancement in activity of $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{BiVO}_4$ could be attributed to the heterojunction structure formed by Ag_2CO_3 with wider band gap and BiVO_4 with narrower band gap. This heterojunction effectively restrained the recombination of photogenerated electrons and holes. Moreover, the suitable energy band structure brought about strong oxidation ability due to more holes were produced.

Keywords: BiVO_4 microsheet; heterojunction; visible light; Ag_2CO_3 ; hole

半导体光催化氧化技术具有反应速度快、无二次污染等优点,因此在解决能源问题与环境治理方面具有广泛的应用前景^[1-3]。钒酸铋是一种重要的半导体材料,具有亮黄色颜色,通常用作铁电材料以及高档颜料。近年来人们发现其具有可见光催化活性,Kudo 等^[4]第一次报道了 BiVO_4 可以光解水制氧。 BiVO_4 的带隙较窄,且容易实现不同晶型和不同晶粒的尺寸和形貌的控制合成。然而光照下, BiVO_4 产生的光生电子(e^-)和空穴(h^+)较易复合,其可见光催化活性并不高。

提高 BiVO_4 光催化性能主要有 2 个途径。其一,可以通过改变钒酸铋晶体结构和形貌提升其光催化性能。Wang 等^[5]通过溶剂热法,在乙二醇-水-油酸钠为溶剂体系中,通过控制调节反应条件,如油酸钠浓度和反应时间,制备了一系列单斜相的纳米棒、纳米纤维、多孔亚微米棒等 BiVO_4 纳米/微米结构,发现光催化活性受尺寸与形貌的影响,以罗丹明 B 为降解物,矩形截面的纳米棒比圆形截面的纳米纤维和多孔亚微米棒具有更高的光催化活性。其二,对 BiVO_4 进行复合改性,通过 2 种半导体的协同作用,提高其性能。如 Wang 等^[6]制备了 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{BiVO}_4$ 复合光催化剂,考察其在可见光照下的光催化活性。实验结果表明 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{BiVO}_4$ 复合光催化剂的可见光降解亚甲基蓝和有机酚光催化活性高于单纯 BiVO_4 ,主要是由于 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{BiVO}_4$ 构成了具有 p-n 异质结的纳米结构,电子从 p 型半导体 Cu_2O 纳米粒子上转移到 n 型半导体 BiVO_4 上,有效降低电子-空穴对的复合,提高其光催化性能。两种途径相比较,后者更简单、高效且参数易于控制。近年来,大量理论研究和实验结果表明,通过有效复合或形成异质结的途径,可以促进光生载流子的扩散和迁移或扩展光吸收阈,从而改善光催化剂的光催化性能^[7-9]。近年来,银基半导体光催化剂由于在可见光下具有优异的可见光活性,将其与 BiVO_4 复合能有效改善主体的光催化性能,Li 等^[10]将 Ag_3PO_4 纳米颗粒选择性的沉积在

暴露高活性(040)面的 BiVO_4 上,有效改善了光生电子与空穴的分离效率并增强了可见光响应能力,使得复合体系的光催化活性和稳定性大大提升。 Ag_2CO_3 是一种 p 型半导体光催化剂,且具有良好的可见光响应能力,其缺点在于成本高且容易光腐蚀,因此难以单独使用。然而,近来研究发现,非银基半导体光催化剂通过复合适量的 Ag_2CO_3 形成异质结能有效改善体系的光催化活性^[11]。

本文首先采用水热法制备 BiVO_4 微米片,然后在 BiVO_4 微米片上沉积不同含量的 Ag_2CO_3 ,合成一系列的新型 $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{BiVO}_4$ 复合光催化剂。发现 $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{BiVO}_4$ 具有优异的光催化性能。应用 XRD、SEM、FTIR、UV-Vis DRS、PL 等多种表征手段进行表征,考察 Ag_2CO_3 的复合对 BiVO_4 可见光光催化性能的影响。同时对 Ag_2CO_3 和 BiVO_4 的能带位置进行理论计算,以从能带结构上说明 Ag_2CO_3 复合 BiVO_4 促进光催化反应的可能机理。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

首先制备 BiVO_4 样品。将 0.01 mol $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (AR,上海国药集团)溶于 $\text{HNO}_3(4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$ 中得到溶液 A;然后称取 0.01 mol 的偏钒酸铵(AR,上海国药集团)溶于 $\text{NaOH}(4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$ 溶液中得到溶液 B;再将 B 溶液逐滴滴加到 A 溶液中并继续搅拌,通过 NaOH 和 HNO_3 溶液调节混合溶液的 pH 值为 7.0,加入 0.01 g 的十六烷基溴化铵(CTAB,上海山浦化工有限公司)作为形貌控制剂,继续磁力搅拌 30 min 后,将混合物转移到聚四氟乙烯内衬的不锈钢水热反应釜内,并置于烘箱中 180°C 下保温 24 h。产物经冷却,抽滤,并用去离子水和无水乙醇洗至中性后,于 80°C 下干燥 12 h 得到 BiVO_4 粉末。

制备 $w\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{BiVO}_4$ (w 为 Ag_2CO_3 的质量分数)的过程如下:在超声作用下,先将 BiVO_4 粉末分散在去离子水中,然后在磁力搅拌下,滴加 NaHCO_3 (AR,

天津市大茂化学试剂厂)溶液,最后缓慢滴加不同浓度的 AgNO₃(AR,上海国药集团)溶液。在室温条件下继续搅拌 12 h,将所得沉淀抽滤,并用去离子水和无水乙醇洗涤多次,于 60 ℃干燥 10 h,即得 Ag₂CO₃/BiVO₄ 复合光催化剂。样品的元素组成由 X 射线荧光(Panalytical, Axios-Max)测定,测定的结果表明样品组成和按化学计量制备的基本一致。

1.2 催化剂的表征

采用美国麦克仪器公司的 ASAP2020 型自动物理吸附仪进行 N₂ 吸附-脱附测试,通过 N₂ 吸附结合多分子层吸附理论(BET)方程获得比表面积,脱气温度 90 ℃,脱气时间 60 min。采用日本理学公司的 MutliFlex 2Kw X 射线衍射仪(辐射源为 Cu 阳极靶, K α 射线,入射光波长 λ 为 0.154 18 nm,测试电压 35 kV,电流 20 mA,扫描范围为 $2\theta=5^\circ\sim90^\circ$)测试样品结晶性能。采用日本日立(HITACH)公司的 S-4800 型扫描电子显微镜(SEM)观测光催化剂样品表观形貌。在 Nicolet-470 型红外光谱仪上进行傅里叶红外光谱测定(采用 KBr 压片法,分辨率为 4 cm⁻¹)。在日本岛津的 UV-2550 型紫外可见分光光度计进行紫外可见漫反射(UV-Vis DRS)测试,以 BaSO₄ 作为参比,扫描范围为 200~700 nm。瞬态光电流-时间响应测试在 CHI 660E 电化学工作站上进行,配置为标准三电极体系:Pt 丝作对电极,Ag/AgCl 作参比电极,工作电极的制备:取 20 mg 样品在 0.5 mL 的乙醇中超声分散 30 min,将悬浮液浸涂至面积为 1 cm $\times$ 1 cm 的导电玻璃(FTO)上,然后将其放入烘箱中在 70 ℃退火 2 h 即得工作电极。电解液为 0.1 mol $\cdot$ L⁻¹ 的 Na₂SO₄ 溶液。光电流测试光源为

300 W 氙灯(采用滤光片,可见光截止波长为 400 nm)。

1.3 催化剂的评价

将 100 mL 的有机染料罗丹明 B 作为模拟污染物与 50 mg 的催化剂混合之后,放置在黑暗环境下搅拌约 40 min 达到吸附-脱附平衡。以 300 W 氙灯(采用滤光片,可见光截止波长为 400 nm)模拟可见光源。为保证反应过程的恒温,在反应器玻璃器皿中通循环冷却水,维持温度在 27 ℃左右。光照一定时间后,取出 2~3 mL 的混合液,然后进行高速离心分离,取上层清液,用 UV-2550 型紫外-可见分光光度计在 553 nm 处测定上层清液的吸光度。根据下式计算罗丹明 B 的降解率 DR:

$$DR = (A_0 - A) / A_0 \times 100\%$$

其中 A_0 和 A 分别为染料初始和降解后的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 物相(XRD)和比表面积(BET)分析

通过 XRD 分析确定光催化剂的物相和结晶性能。图 1 为各样品的 XRD 图。由该图可知,BiVO₄ 在 $2\theta=18.67^\circ$ 、 18.98° 、 28.82° 、 28.95° 、 30.55° 、 34.49° 和 35.22° 出现较强的特征衍射峰,分别对应于单斜晶系 BiVO₄(PDF#14-0688)的(110)、(011)、($\bar{1}21$)、(121)、(040)、(200)和(002)晶面,且由于衍射角接近,(110)和(011)面及($\bar{1}21$)和(121)面的特征衍射峰重合表现为单峰。图中的这些强衍射峰都比较尖锐,说明合成的 BiVO₄ 具有良好的结晶度。当负载 Ag₂CO₃ 质量分数达到 10%时,在 $2\theta=18.54^\circ$ 、 32.59° 和 33.64° 处逐渐出现新衍射峰,分别归属于单斜晶系 Ag₂CO₃(PDF#26-0339)的(020)、($\bar{1}01$)和($\bar{1}30$)晶面的特征衍射峰。这些

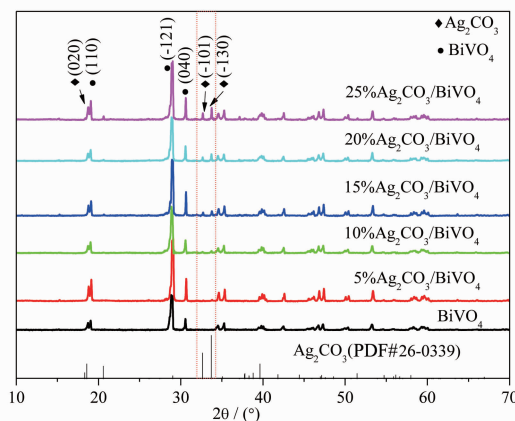


图1 样品的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of the samples

峰随着 Ag_2CO_3 含量的增加而逐渐变得更明显,说明 Ag_2CO_3 负载到 BiVO_4 的表面,且具有良好的结晶性能。

选取 BiVO_4 较强的特征衍射峰晶面($\bar{1}21$),采用 Scherrer 公式 $D=0.89\lambda/(\beta\cos\theta)$ 进行平均晶粒尺寸(D)的计算。式中, λ 为入射光波长, β 为特征衍射峰的半峰宽, θ 为衍射角。各样品的平均晶粒尺寸大小 D 计算结果列于表 1。从表中可以看出 BiVO_4 及

$\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{BiVO}_4$ 样品的平均晶粒在 68~72 nm。表 1 还给出各样品的比表面积。从表中可以看出各样品的比表面积都很小,但是随着 Ag_2CO_3 的引入, $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{BiVO}_4$ 样品的比表面积略有增加。当 Ag_2CO_3 的质量分数为 10% 时比表面积最大。比表面积的增大将有利于催化剂对反应底物的吸附作用,对提高样品的光催化活性起到一定作用。

表 1 样品的平均晶粒尺寸大小和比表面积

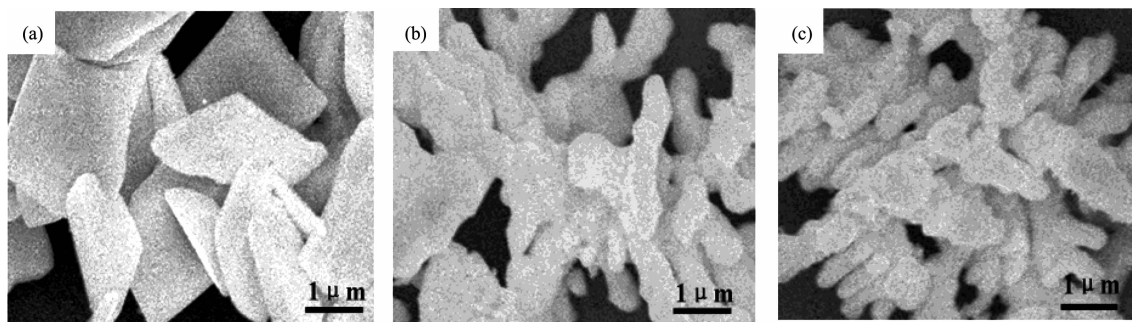
Table 1 Average grain size (D) and specific surface area (S_{BET}) of the samples

Samples	D / nm	$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$
BiVO_4	71.46	—
5% $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{BiVO}_4$	70.53	1
10% $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{BiVO}_4$	68.98	2
15% $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{BiVO}_4$	70.31	1
20% $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{BiVO}_4$	69.32	1
25% $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{BiVO}_4$	69.33	1

2.2 形貌分析

图 2 分别为纯 BiVO_4 、10% $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{BiVO}_4$ 和 25% $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{BiVO}_4$ 几个典型样品的 SEM 图像。由图 2(a) 可以看出单纯 BiVO_4 具有较好的分散性,表面平滑,呈菱形的块状或者片状,每片的直径为 1~2 μm ,厚度为 50~100 nm。复合 Ag_2CO_3 之后,如图 2(b)、(c)

所示,在 BiVO_4 表面聚集着大量细小的 Ag_2CO_3 的颗粒。本身棱角分明的片状形貌也逐渐变得圆润,且随着 Ag_2CO_3 的复合量增加,本来分散的片状 BiVO_4 聚集在一块,说明负载过量的 Ag_2CO_3 易使产物发生团聚,降低比表面积。



(a) BiVO_4 ; (b) 10% $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{BiVO}_4$; (c) 25% $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{BiVO}_4$

图 2 样品的 SEM 照片

Fig.2 SEM images of the samples

2.3 傅里叶红外光谱分析(FTIR)

利用红外光谱对 BiVO_4 以及一系列 $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{BiVO}_4$ 的表面性能进行分析。结果如图 3 所示,所有样品在 3 440 和 1 640 cm^{-1} 附近均出现宽的吸收峰,分别对应于样品表面羟基的特征伸缩振动峰和催化剂表面物理吸附水的 H-O-H 弯曲振动峰^[12]。在光催化反应中,催化剂表面羟基数量直接影响着光

催化活性,表面羟基数量越多则其光催化活性也越高,在一定条件下,表面羟基不仅能够通过捕获空穴生成羟基自由基,同时可以促进光生电子和空穴的分离,使更多的电子与吸附在催化剂上的 O_2 反应生成 $\cdot\text{O}_2^-$ 等有效降解染料的活性基团。对比表面羟基伸缩振动峰,发现 Ag_2CO_3 的引入使得复合光催化剂样品在 3 440 cm^{-1} 的特征伸缩振动峰变得更强和更

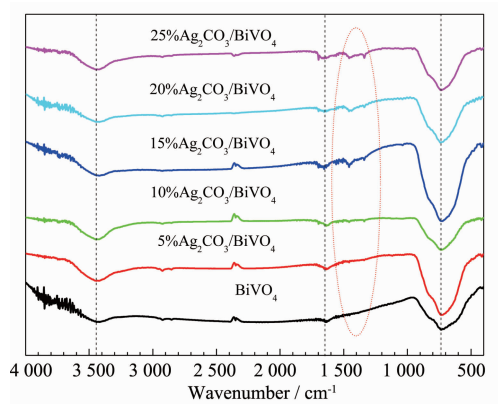


图3 样品的 FTIR 谱图

Fig.3 FTIR spectra of the samples

宽,说明 $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{BiVO}_4$ 表面比 BiVO_4 表面存在更加丰富的表面羟基。另外,在 742 cm^{-1} 处出现的强吸收峰归属于 VO_4^{3-} 的对称伸缩振动峰,而在 463 cm^{-1} 附近出现微弱的 Bi-O 特征峰^[13-14]。随着 Ag_2CO_3 复合含量的增加,样品在 1449 、 1382 cm^{-1} 附近出现 CO_3^{2-} 的特征吸收峰^[15], 该结果进一步证实 Ag_2CO_3 与 BiVO_4 成功复合。

2.4 紫外-可见漫反射光谱分析(UV-Vis DRS)

样品的光吸收性能通过紫外-可见漫反射吸收光谱进行分析,图4为样品的 UV-Vis DRS 谱图。由图可以看出所有样品在紫外以及可见光区均有良好的吸收,但是 BiVO_4 在可见光区域范围内的光吸收

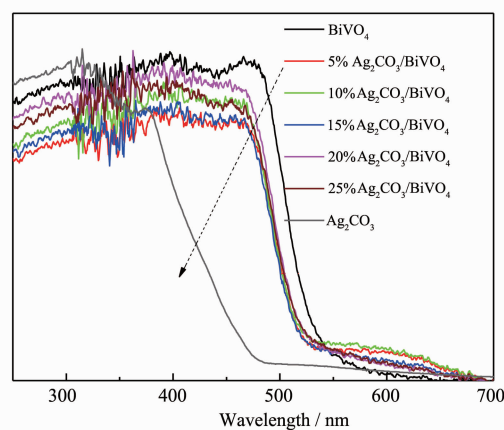


图4 样品的 UV-Vis DRS 谱图

Fig.4 UV-Vis DRS spectra of the samples

性能强于 Ag_2CO_3 的光吸收性能。在复合 Ag_2CO_3 之后,复合光催化剂的本征吸收峰随着复合量的增加发生略微的蓝移。根据图中各样品吸收曲线的本征吸收峰作切线与 x 轴的交点得到样品的光吸收阈值 λ_g , 然后结合带隙能公式 $E_g = 1240/\lambda_g$ 求出所有样品的带隙能,所得结果如表2所示。由表2可知, BiVO_4 和 Ag_2CO_3 的带隙能分别为 2.29 和 2.50 eV , Ag_2CO_3 的复合使样品的带隙有所变宽,可能使体系的氧化能力增强。综合上述分析可知,复合光催化剂样品的带隙能变化不明显,说明 Ag_2CO_3 的复合量($5\% \sim 25\%$)对 BiVO_4 的光吸收性能影响不大。

表2 样品的带隙能

Table 2 Band-gaps of the samples

Sample	E_g / eV
BiVO_4	2.29
Ag_2CO_3	2.50
$5\%\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{BiVO}_4$	2.34
$10\%\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{BiVO}_4$	2.33
$15\%\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{BiVO}_4$	2.35
$20\%\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{BiVO}_4$	2.33
$25\%\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{BiVO}_4$	2.34

2.5 PL 谱分析及光电流分析

光致发光(PL)技术是一种可用于检测半导体材料中光生电子(e^-)和空穴(h^+)的复合情况的有效工具^[16]。较低的 PL 峰强度表明光生电子-空穴对有较弱的复合率,通常有利于光催化反应的进行。室温下各样品的光致发光谱如图5(a)所示。单纯 Ag_2CO_3 在 468 nm 左右出现较强的单发射峰,单纯 BiVO_4 在 461 和 534 nm 左右出现较强的2个发射峰,而 10%

$\text{Ag}_2\text{CO}_3\text{-BiVO}_4$ 复合样品也存在2个发射峰,但是相比单纯 BiVO_4 在 534 nm 处的发射峰发生轻微蓝移,这是由较宽带隙的 Ag_2CO_3 的复合所导致,这与 UV-Vis DRS 谱图分析结果一致。同时, $10\%\text{Ag}_2\text{CO}_3\text{-BiVO}_4$ 复合样品的 PL 峰强比单纯 Ag_2CO_3 和 BiVO_4 都低,表明 $10\%\text{Ag}_2\text{CO}_3$ 的复合能有效抑制 BiVO_4 的光生电子和空穴的复合。瞬态光电流-时间响应测试能有效测试光生载流子的迁移与复合情况^[17],光

电流强度越大,表明光生电子与空穴的复合率越低。图 5 (b) 为光电流-时间响应测试结果,结果表明 Ag_2CO_3 的光生电子与空穴的复合率较低,而 BiVO_4 的光生电子与空穴的复合率较高。当两者形成复合

物后发现其光电流强度比单纯 BiVO_4 更强,说明 Ag_2CO_3 与 BiVO_4 的复合能促进光生电子与空穴的分离。

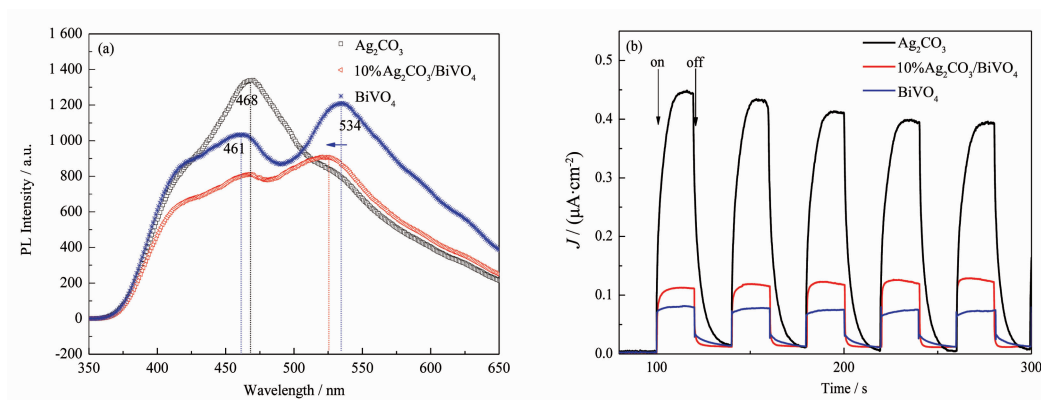
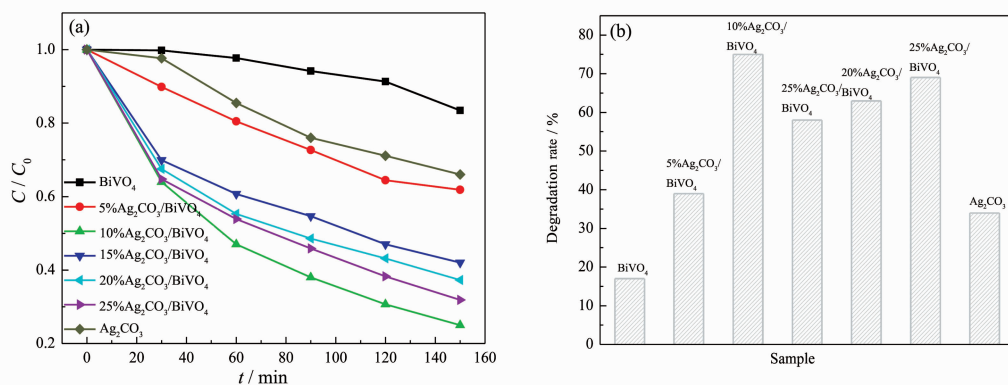


图 5 Ag_2CO_3 、 BiVO_4 和 $10\%\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{BiVO}_4$ 样品的 PL 谱图(a)和瞬态光电流-时间响应图(b)
Fig.5 PL spectra(a) and transient photocurrent-time response(b) of Ag_2CO_3 , BiVO_4 and $10\%\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{BiVO}_4$

2.6 光催化性能测试

以染料罗丹明 B(RhB, $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)模拟水中有机污染物,在可见光下进行光催化降解活性测试,以 300 W 氙灯(加可见光截止波长为 400 nm 的滤光片)模拟可见光源。图 6 分别为各样品在可见光照下光催化降解罗丹明 B 的情况。如图 6(a)所示,在可见光下 BiVO_4 和 Ag_2CO_3 分别降解罗丹明 B 都具有一定的效果,其中 Ag_2CO_3 的光催化活性要明显强于 BiVO_4 ,这可能是因为 Ag_2CO_3 的光生电子与空穴的分离效率更高。如图 6(b)显示,复合 Ag_2CO_3 之后的复合光催化剂活性要高于单纯 Ag_2CO_3 和 BiVO_4 ,其中最佳 Ag_2CO_3 复合含量为 10%,该复合量下的光

催化剂活性表现最佳,光照 150 min 罗丹明 B 的降解率约为 75%。然而,当 Ag_2CO_3 复合含量大于 10% 时,一方面,比表面积的下降低会降低催化剂的吸附能力,进而对活性造成一定抑制作用;另一方面,由于 Ag_2CO_3 本身具备良好的光生电子与空穴分离能力,随着复合含量的增大,复合物在光照下所产生的内建电场增强,使得复合体系的光生电子与空穴分离效率进一步提升,从而增强了反应体系的反应能力,因此活性出现先下降后上升的情况。根据之前的 XRD、FTIR 和 BET 分析结果可知, BiVO_4 在复合一定量的 Ag_2CO_3 之后结晶度有所增强,表面羟基数量和比表面积都有所提升,这可能是光催化活性提高



(a) Variation of RhB concentration vs illumination time; (b) Degradation rate of RhB after 150 min

图 6 BiVO_4 、 Ag_2CO_3 和 $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{BiVO}_4$ 样品在可见光下光催化降解 RhB

Fig.6 Photocatalytic degradation of RhB over the pure BiVO_4 , pure Ag_2CO_3 and $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{BiVO}_4$ under visible light irradiation

的原因之一;同时,根据 UV-Vis DRS、PL 和光电流-时间响应分析结果可知,更宽带隙的 Ag₂CO₃ 使得相对较窄带隙的纯 BiVO₄ 具有更强的光催化氧化能力并能有效抑制光生电子与空穴的复合,这可能是光催化活性提高的主要原因。

2.7 光催化机理分析

为了探索该复合体系在光催化反应中产生的主要氧化活性物种,分别以 BQ(对苯醌)作为·O₂⁻(超氧自由基)猝灭剂、TBA(叔丁醇)作为·OH(羟基自由基)猝灭剂、EDTA-2Na(乙二胺四乙酸二钠)作为 h⁺(空穴)猝灭剂(浓度均为 1 mmol·L⁻¹),选取 10%Ag₂CO₃/BiVO₄ 进行活性物种捕获实验。

如图 7(a)所示,结果表明 BQ 的引入对该反应体系的降解过程无明显抑制作用,而 TBA 和 EDTA-2Na 的引入导致该体系在反应 150 min 后的光催化降解效果相比不加猝灭剂的样品明显降低,且以 EDTA-2Na 的样品降低最为显著,最终的降解率不到 10%。因此,对于 Ag₂CO₃/BiVO₄ 复合体系,降解 RhB 的主要活性物种为 h⁺(占大部分)和·OH(占少部分)。香豆素能捕获光催化反应过程生成的·OH 自由基而生成高荧光性的 7-羟基香豆素,因此能有效检测不同催化反应体系中·OH 自由基的生成量^[18-19]。将 Ag₂CO₃、BiVO₄ 和 10%Ag₂CO₃/BiVO₄ 样品分别与 1 mmol·L⁻¹ 的香豆素混合后,进行可见光催化降解

RhB 反应,反应后的溶液经高速离心分离取上层清液进行 PL 测试,图谱如图 7(b)所示。可以发现,10%Ag₂CO₃/BiVO₄ 体系的荧光强度明显强于纯样 Ag₂CO₃ 和 BiVO₄,表明复合体系中能产生更多的·OH,这与 FTIR 测试结果一致,更多的·OH 有利于提高光催化氧化 RhB 活性。然而,为什么活性物种淬灭实验所发现的 2 种活性物种是以 h⁺为主? 以下通过研究催化剂的能带位置进一步理解。

半导体材料导带(CB)和价带(VB)的电势电位可以根据电负性原理^[20-21]计算,计算结果如表 3 所示。由表 3 可以看出,BiVO₄ 的导带电势要大于 Ag₂CO₃ 的导带电势,而价带电势比较接近。两者之间的能级位置存在一定差异,因此当 Ag₂CO₃ 和 BiVO₄ 复合在一起时,两者将形成异质结的结构。在可见光照射下,Ag₂CO₃ 的导带上的电子可以转移到 BiVO₄ 的导带,光生电子(e⁻)和空穴(h⁺)得到有效的分离。因为 O₂/·O₂⁻(超氧自由基)的还原电位为 -0.28 V(vs SHE)^[22],而 Ag₂CO₃ 和 BiVO₄ 的导带电位均正于该电位,因此无法有效捕获 O₂ 而形成·O₂⁻,活性氧物种捕获实验结果也表明·O₂⁻不是主要活性物种。同时·O₂⁻作为·OH 的一大来源,无法有效形成·O₂⁻导致·OH 的量也减少。但由于 BiVO₄ 和 Ag₂CO₃ 的价带比较大,两者价带电位均正于·OH/OH[·](1.99 V,vs SHE)^[23]和·OH/H₂O(2.27 V,vs SHE)^[22,24],因此活性物

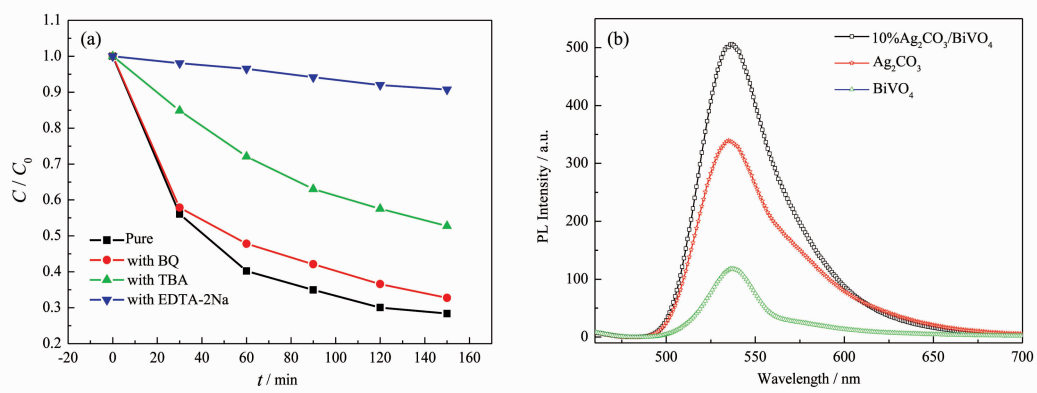


图 7 (a) 10%Ag₂CO₃/BiVO₄ 样品的活性物种捕获实验; (b) 光催化剂-香豆素溶液在可见光照射 150 min 后的 PL 图谱
Fig.7 (a)Reactive species trapping experiments of 10%Ag₂CO₃/BiVO₄; (b)PL spectra of the photocatalyst-coumarin aqueous solution after visible light irradiation of 150 min

表 3 半导体的绝对电负性、禁带宽度、导带及价带位置

Table 3 Absolute electronegativity, band width, conduction and valence band position of semiconductors

Sample	X / eV	E_g / eV	$E_{\text{VB}} / \text{V(vs SHE)}$	$E_{\text{CB}} / \text{V(vs SHE)}$
Ag ₂ CO ₃	6.02	2.50	2.77	0.27
BiVO ₄	6.04	2.29	2.69	0.40

种捕获实验中的少部分 $\cdot\text{OH}$ 可能是来源于 h^+ 与催化剂本身的表面羟基发生反应或者 h^+ 直接与 H_2O 反应所得。此外,根据文献^[25]可知,RhB的氧化电极电势为0.95 V(vs Ag/AgCl),由于该体系在光照下产生的 h^+ 电位比RhB的氧化电位(1.15 V,vs SHE)正得多,因此大部分 h^+ 可以被吸附在催化剂表面的RhB直接消耗,而 h^+ 的不断被消耗同时也促进了光生电子-空穴的分离效率,提高了反应活性。基于上述实验结果和理论分析,我们提出了 $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{BiVO}_4$

异质结复合光催化剂体系促进降解RhB的机理图,如图8所示。异质结之间光生电子的转移降低了光生电子和空穴的复合率,使得价带位产生更多的空穴,而空穴的不断被消耗则进一步抑制光生电子和空穴的复合,因此整个体系具备良好的光生电子和空穴转移与分离能力;同时,该体系适宜的能带位置,使得作为活性氧物种的高活性空穴及羟基增强了复合体系的氧化能力。

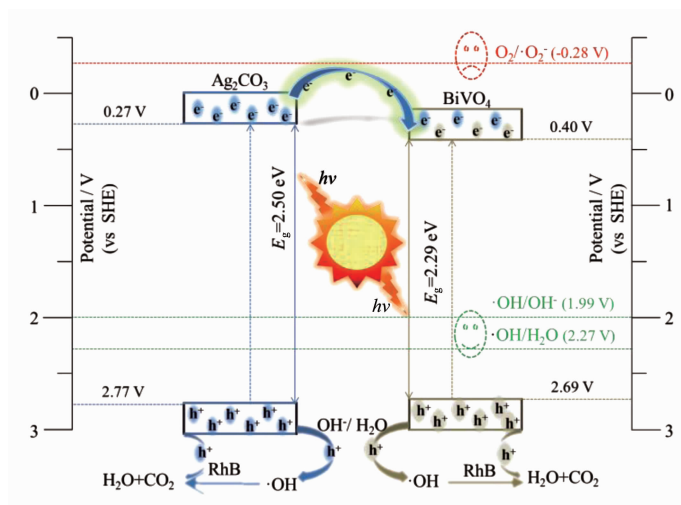


图 8 $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{BiVO}_4$ 异质结复合光催化剂的促进活性机理

Fig.8 Proposed mechanism for the improvement of photocatalytic activity of $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{BiVO}_4$ heterojunction

3 结 论

采用水热法制备了具有片状形貌的 BiVO_4 光催化剂,然后通过简单沉淀法合成了一系列的新型 $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{BiVO}_4$ 异质结复合光催化剂。在可见光照条件下考察了不同 Ag_2CO_3 复合量对 BiVO_4 光催化降解罗丹明B活性的影响。

在可见光照射下, $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{BiVO}_4$ 异质结复合光催化剂的光催化活性要明显优于单纯的 Ag_2CO_3 和 BiVO_4 ,其中最佳 Ag_2CO_3 复合量为10%,此时的比表面积为最大,光照150 min后罗丹明B的降解率约为75%。但是负载过量的 Ag_2CO_3 会导致体系的比表面积下降,从而不利于光催化反应过程。通过活性物种捕获实验发现该体系的主要氧化活性物质为 h^+ (大量)和 $\cdot\text{OH}$ (少量),且 h^+ 能直接与RhB反应,因此能加快载流子的迁移效率。此外,应用电负性原理对 Ag_2CO_3 和 BiVO_4 的能级结构进行计算,从理论上解释了该体系下存在的主要活性物质以 h^+ 占多数, $\cdot\text{OH}$ 占少数;同时两者的能带位差异表明两者可以

形成异质结,该结构在可见光照下与污染物进行反应时,能有效促进光生电子与空穴的转移,从而增强复合体系的光催化反应性能。

参考文献:

- [1] ZHENG Yun(郑云), PAN Zhi-Ming(潘志明), WANG Xin-Chen(王心晨). *Chin. J. Catal.* (催化学报), **2013**,**34**:524-535
- [2] LIU Bing(刘冰), FU Rong-Rong(付荣荣), GAO Shan-Min(高善民), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2016**,**32**:223-232
- [3] YIN Yan-Feng(尹延峰), ZHOU Feng(周锋), ZHAN Su(詹溯), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2016**, **32**(3):483-490
- [4] Kudo A, Omori K, Kato H. *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**,**121**: 11459-11467
- [5] Wang X K, Li G C, Ding J, et al. *Mater. Res. Bull.*, **2012**, **47**:3814-3818
- [6] Wang W Z, Huang X W, Wu S, et al. *Appl. Catal. B*, **2013**, **134**:293-301

- [7] Wang H L, Zhang L S, Chen Z G, et al. *Chem. Soc. Rev.*, **2014**,**43**:5234-5244
- [8] YU Chang-Lin (余长林), ZHOU Wan-Qin (周晚琴), YU Jimmy-C (余济美), et al. *Chin. J. Catal.* (催化学报), **2014**, **35**:1609-1618
- [9] Marschall R. *Adv. Funct. Mater.*, **2014**,**24**:2421-2440
- [10] Li C J, Zhang P, Lü R, et al. *Small*, **2013**,**9**:3951-3956
- [11] Yu C L, Wei L F, Chen J C, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2014**,**53**:5759-5766
- [12] Zhang X F, Quan X, Chen S, et al. *J. Hazard. Mater.*, **2010**, **177**:914-917
- [13] Zhang L, Chen A D, Jiao X L. *J. Phys. Chem. B*, **2006**,**110**: 2668-2673
- [14] Cao J, Zhou C C, Lin H L, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2013**,**284**: 263-269
- [15] Yu C L, Wei L F, Zhou W Q, et al. *Chemosphere*, **2016**, **157**:250-261
- [16] Li Y B, Zhang H M, Liu P R, et al. *Small*, **2013**,**9**:3336-3334
- [17] Xiong T, Zhang H J, Zhang Y X, et al. *Chin. J. Catal.*, **2015**, **36**:2155-2163
- [18] Ishibashi K I, Fujishima A, Watanabe T, et al. *Electrochem. Commun.*, **2000**,**2**:207-210
- [19] Lai H F, Chen C C, Chang Y K, et al. *Sep. Purif. Technol.*, **2014**,**122**:78-86
- [20] Butler M A, Ginley D S. *J. Electrochem. Soc.*, **1978**,**125**: 228-232
- [21] Yuan Q, Chen L, Xiong M, et al. *Chem. Eng. J.*, **2014**,**255**: 394-402
- [22] Fujishima A, Rao T N, Tryk D A. *J. Photochem. Photobiol. C*, **2000**,**1**:1-21
- [23] Qamar M, Khan A. *RSC Adv.*, **2014**,**4**:9542-9550
- [24] Zhang Y H, Zhang N, Tang Z R, et al. *Chem. Sci.*, **2013**,**4**: 1820-1824
- [25] Shen T, Zhao Z G, Yu Q, et al. *J. Photochem. Photobiol. A*, **1989**,**47**:203-212