

稳定的高可见光活性 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{WO}_3$ 复合光催化剂

周元^a 刘素芹^{a,b,*} 梁英^a

(^a湖北文理学院化学工程与食品科学学院 襄阳 441053; ^b低维光电材料与器件湖北省重点实验室 襄阳 441053)

摘要 通过离子交换法制备了 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{WO}_3$ 复合光催化剂。用 X 射线衍射、扫描电子显微镜和紫外可见漫反射光谱对所制备的样品进行了表征。通过在可见光 ($\lambda > 420 \text{ nm}$) 下降解水中的甲基橙来检测样品的光催化活性。结果表明, $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{WO}_3$ 的光催化活性和稳定性均高于纯相 Ag_3PO_4 , 其原因是, Ag_3PO_4 导带上的光生电子易于向 WO_3 转移, 提高了光生载流子的分离效率, 也使得光生电子不再将 Ag_3PO_4 中的 Ag^+ 还原为 Ag 。

关键词 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{WO}_3$, 可见光, 光催化, 稳定性

中图分类号: O643

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2013)06-0673-04

DOI: 10.3724/SP.J.1095.2013.20367

利用半导体光催化剂降解有机污染物是净化环境最有前景的方法之一。 TiO_2 具有的优异光催化活性、化学稳定性和抗光腐蚀性, 是目前研究最广泛的光催化剂^[1-2]。然而, TiO_2 需要紫外光才能被激发, 而紫外光只占太阳光中的 4.5% 左右, 而可见光占太阳光中的 45%, TiO_2 对太阳光的利用率很低, 严重限制了其实际应用^[3]。因此, 开发能高效利用太阳光的新型半导体光催化剂成为目前环境光催化领域的研究热点。

Ag_3PO_4 是一种具有高可见光活性的新型光催化剂^[4-5], 其活性远高于 BiVO_4 和 N-TiO_2 。然而, 如果不加入牺牲剂, Ag_3PO_4 在光催化反应中易分解, 活性很不稳定^[4-5]。最近有报道, 将 Ag_3PO_4 与 SnO_2 复合^[6], 在光催化反应中, Ag_3PO_4 导带上的电子能快速转移到 SnO_2 的导带上, 使 Ag^+ 不被光生电子还原为 Ag , 既提高了 Ag_3PO_4 的活性, 也改善了 Ag_3PO_4 的稳定性。 WO_3 也是一种导带位置很低的半导体^[7], 我们期望将 Ag_3PO_4 与 WO_3 复合, WO_3 也能接收和转移 Ag_3PO_4 的光生电子, 提高 Ag_3PO_4 的活性和稳定性。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

D/Max-RB 型 X 射线衍射仪(日本 Rigaku 公司); Hitachi S-4800 型场发射扫描电子显微镜(日本日立公司); UV-2550 型紫外光谱仪(日本岛津公司)。所有试剂均为分析纯, 均购自上海国药集团。

1.2 样品的制备

实验用水为蒸馏水。按照文献[8]方法制备 WO_3 。不同 Ag_3PO_4 含量的 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{WO}_3$ 复合光催化剂的具体制备方法如下: 先配制 0.05 mol/L AgNO_3 溶液 6 mL, 再逐滴加入 1 mol/L $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 至溶液恰好透明, 随后在上述溶液中加入 0.5 g WO_3 粉末, 并超声 1 h 使 WO_3 均匀分散在溶液中, 然后在搅拌下加入适量 0.1 mol/L Na_2HPO_4 溶液。这时有大量黄色沉淀生成, 继续搅拌 1 h 后, 离心分离, 并用蒸馏水清洗 3 次。将沉淀在 60 °C 下真空干燥。

1.3 光催化活性的测定

通过在室温下可见光光催化降解甲基橙来评估样品的活性。实验过程如下: 以直径约 7 cm 的培养皿为反应器, 将 0.1 g 样品分散在 25 mL 浓度为 4×10^{-5} mol/L 甲基橙溶液中。光照前, 先让催化剂、甲基橙和水达到一个吸附平衡。用装有紫外光截止滤波片的 300 W 氙灯充当可见光光源 ($\lambda \geq 420 \text{ nm}$)。每间隔 20 min, 取适量反应溶液离心分离, 并测定甲基橙的浓度。

2 结果与讨论

2.1 相结构与形貌

用XRD检测样品的相结构。图1谱线a为 WO_3 的XRD图。图中所有的衍射峰均对应于 WO_3 的六方相(JCPDS No. 33-1387)。与 Ag_3PO_4 复合后,质量分数20% $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{WO}_3$ 样品中除了含有 WO_3 外,还出现了 Ag_3PO_4 的体心立方相(JCPDS No. 06-0505)衍射峰(图1谱线b),没有其它杂峰,说明复合后的样品只含有 WO_3 和 Ag_3PO_4 。

图2为不同样品的SEM图。从图2可看出, WO_3 是由大量疏松的纳米颗粒组成的团聚体, WO_3 与 Ag_3PO_4 复合后的样品中出现了数微米长棒状的 Ag_3PO_4 颗粒,这些 Ag_3PO_4 颗粒被小颗粒的 WO_3 包覆住,结合良好。在光催化反应中, Ag_3PO_4 与 WO_3 形成的异质结有利于光生载流子的分离和转移。

2.2 紫外可见漫反射光谱

图3为不同样品的紫外可见漫反射图。从图3可看出,纯相 WO_3 在可见光区只有微弱的吸光度。

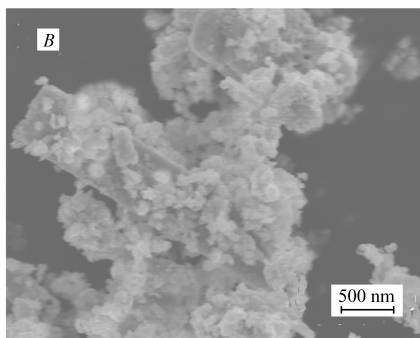
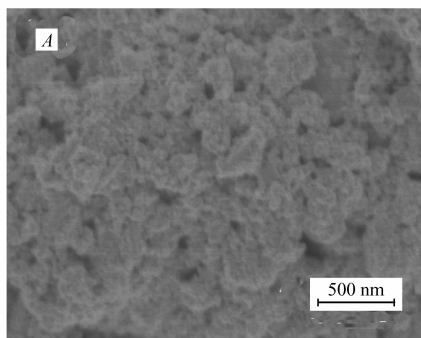


图2 WO_3 (A)与 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{WO}_3$ (B)的SEM照片

Fig. 2 SEM images of WO_3 (A) and $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{WO}_3$ (B)

WO_3 与 Ag_3PO_4 复合后,含质量分数20% Ag_3PO_4 的 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{WO}_3$ 样品在波长400~503 nm间明显有较强烈的可见光吸收,这是 Ag_3PO_4 的本征吸收峰。且样品中 Ag_3PO_4 含量越多,该范围内的可见光吸收明显越强。

2.3 光催化活性

通过可见光降解水溶液中的甲基橙来检测样品的光催化活性。图4A为 WO_3 、 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{WO}_3$ 和 Ag_3PO_4 的可见光光催化活性。与其它样品比较, WO_3 的可见光活性很弱,光照60 min后,甲基橙仅降解了3%,远低于其它样品。 Ag_3PO_4 是一种活性很强的可见光光催化剂^[4-5],与 WO_3 复合后,活性明显更高,60 min内,甲基橙被 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{WO}_3$ 降解了90.7%,而 Ag_3PO_4 的降解率只有77.1%。

Ag_3PO_4 的活性很高,但在光照中容易分解为金属银,稳定性较差^[4-6]。我们期望通过复合 WO_3 来提

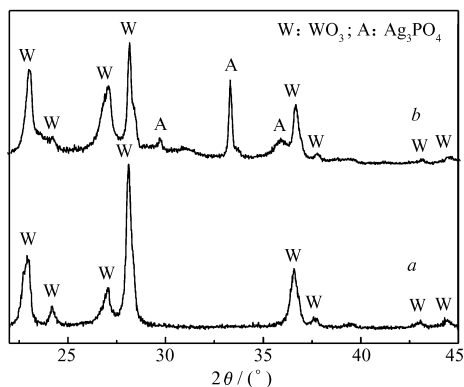


图1 WO_3 (a)与质量分数20% $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{WO}_3$ (b)的XRD图

Fig. 1 XRD patterns of WO_3 (a) and $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{WO}_3$ ($w(\text{Ag}_3\text{PO}_4) = 20\%$) (b)

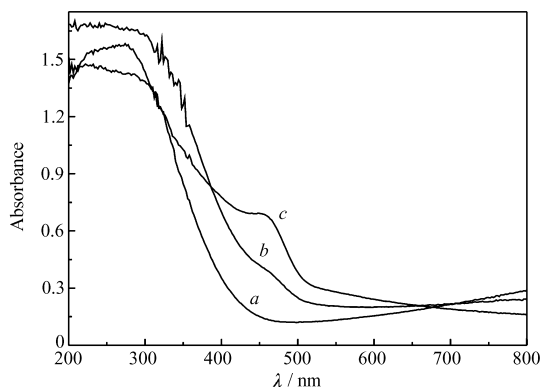


图3 WO_3 (a)、质量分数20% $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{WO}_3$ (b)和 Ag_3PO_4 (c)的紫外可见漫反射光谱

Fig. 3 UV-visible diffuse reflectance spectra of WO_3 (a), $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{WO}_3$ (b) and Ag_3PO_4 (c)

高 Ag_3PO_4 的稳定性。图 4B 比较了 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{WO}_3$ 和 Ag_3PO_4 的循环光催化活性。从图 4B 可看出, Ag_3PO_4 的循环光催化活性迅速降低, 第 3 个循环的光催化反应速度只有第 1 个循环的 35.1%, 而 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{WO}_3$ 的第 3 个循环的光催化反应速度是第 1 个循环的 70.4%, 远高于纯相 Ag_3PO_4 的循环光催化活性, 说明复合 WO_3 不仅提高了 Ag_3PO_4 的光催化活性, 也改善了它的稳定性。

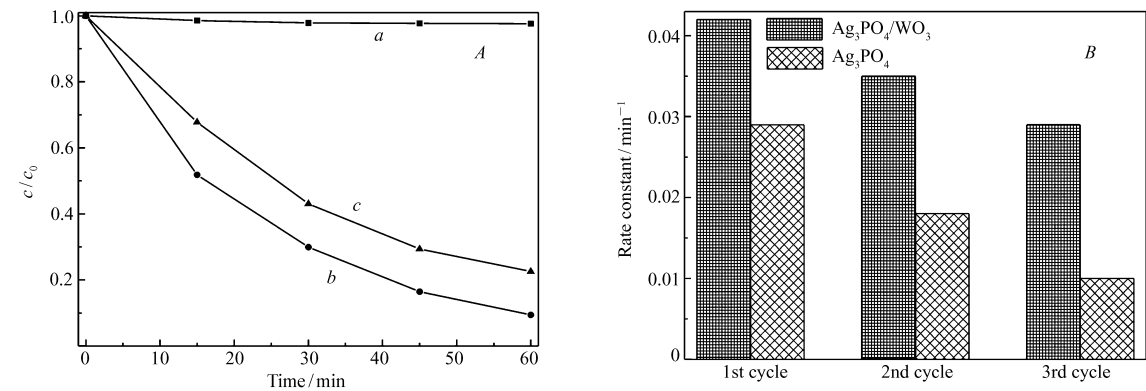


图4 WO_3 (a)、 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{WO}_3$ (b) 和 Ag_3PO_4 (c) 光催化活性(A) 和 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{WO}_3$ 和 Ag_3PO_4 的循环光催化活性(B)
Fig.4 (A) Photocatalytic activity for WO_3 (a), $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{WO}_3$ (b) and Ag_3PO_4 (c), (B) recycled photocatalytic activity for Ag_3PO_4 and $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{WO}_3$

WO_3 增强 Ag_3PO_4 活性和稳定性的原因如下:1) 不溶性的 WO_3 包覆在 Ag_3PO_4 表面, 能保护 Ag_3PO_4 不被溶解;2) WO_3 的导带位置比 Ag_3PO_4 的更正^[4-7], 可见光下, Ag_3PO_4 导带上的光生电子能很容易向 WO_3 的导带上转移, WO_3 价带上的空穴也能转移到 Ag_3PO_4 的价带上(图 5), 这样就减少了光生载流子的复合, 促进了复合光催化剂的光生电子与空穴的分离, 提高其光催化活性。同时, 由于 Ag_3PO_4 导带上的光生电子转移到 WO_3 上, 依次再与溶液中的 O_2 反应生成 $\cdot\text{O}_2^-$, 使得光生电子不再还原 Ag_3PO_4 ($\text{Ag}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ag}$), 改善了 Ag_3PO_4 的稳定性。

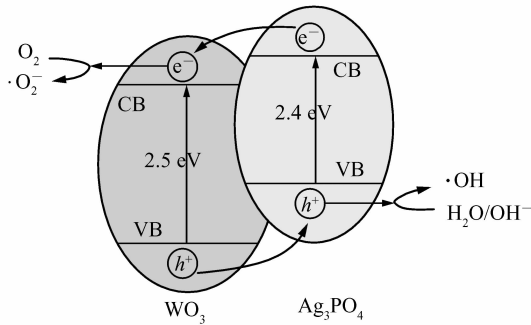


图5 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{WO}_3$ 在可见光下光催化反应原理图
Fig.5 Schematic diagram for photocatalytic reaction of $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{WO}_3$ under visible light

3 结 论

用简单的离子交换法成功制备了 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{WO}_3$ 。与纯相 Ag_3PO_4 比较, 在可见光下降解甲基橙, 由于 Ag_3PO_4 与 WO_3 形成了异质结, 及不溶性的 WO_3 对 Ag_3PO_4 的包覆保护作用, $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{WO}_3$ 展示了更好的活性和稳定性。该光催化剂有望在治理环境污染、光解水制氢和太阳能电池上得以广泛应用, 并为提高银基光催化剂的稳定性提供新的思路。

参 考 文 献

[1] Chen X B, Mao S S. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications [J]. Chem Rev, 2007, 107(7): 2891-2959.

- [2] CHENG Xiuwen, YU Xiujuan. Synthesis and Characterization of C-N-S-tertiary Doped TiO_2 Photocatalyst and Its Photocatalytic Activity[J]. *Chinese J Appl Chem*, 2012, **29**(3):291-296 (in Chinese).
程修文, 于秀娟. C-N-S- TiO_2 光催化剂的制备、表征及其性能[J]. *应用化学*, 2012, **29**(3):291-296.
- [3] Zhao J C, Chen C C, Ma W H. Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants under Visible Light Irradiation[J]. *Top Catal*, 2005, **35**(3/4):269-278.
- [4] Yi Z G, Ye J H, Kikugawa N, *et al.* An Orthophosphate Semiconductor with Photooxidation Properties under Visible-light Irradiation[J]. *Nat Mater*, 2010, **9**(7):559-564.
- [5] Bi Y, Ouyang S X, Umezawa N, *et al.* Facet Effect of Single-Crystalline Ag_3PO_4 Sub-microcrystals on Photocatalytic Properties[J]. *J Am Chem Soc*, 2011, **133**(17):6490-6492.
- [6] Zhang L L, Zhang H C, Huang H, *et al.* $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SnO}_2$ Semiconductor Nanocomposites with Enhanced Photocatalytic Activity and Stability[J]. *New J Chem*, 2012, **36**(8):1541-1544.
- [7] Kamat P V, Dimitrijevic N M. Colloidal Semiconductors as Photocatalysts for Solar Energy Conversion[J]. *Solar Energy*, 1990, **44**(2):83-98.
- [8] Martinez D S, Cruz A M, Cuellar E L. Photocatalytic Properties of WO_3 Nanoparticles Obtained by Precipitation in Presence of Urea as Complexing Agent[J]. *Appl Catal A*, 2011, **398**(1/2):179.

$\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{WO}_3$ Composite with Highly Visible-light Photocatalytic Activity and Stability

ZHOU Yuan^a, LIU Suqin^{a,b*}, LIANG Ying^a

(^aDepartment of Chemical Engineering and Food Science, Hubei University of Arts and Science, Xiangyang 441053, China;

^bHubei Key Laboratory of Low Dimensional Optoelectronic Materials and Devices, Xiangyang 441053, China)

Abstract $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{WO}_3$ composite was prepared by an ion-exchange method. The prepared samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and UV-Vis absorption spectroscopy. The photocatalytic activity of the different samples were evaluated by photocatalytic degradation of methyl orange aqueous solutions under visible-light irradiation ($\lambda > 420 \text{ nm}$). The results showed that $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{WO}_3$ exhibited much higher photocatalytic activity and stability than pristine Ag_3PO_4 . The reason is that the photoinduced electrons on the conduct band of Ag_3PO_4 can be easily transferred to WO_3 , resulting in the increase of the separation of photogenerated carriers and the reduction of Ag_3PO_4 .

Keywords $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{WO}_3$, visible light, photocatalysis, stability