

文章编号:2095-0411(2017)05-0001-07

Ag₂S/Ag₃VO₄ 催化剂的制备、表征及其 在光催化性能研究

梁 倩, 金 杰, 李忠玉

(常州大学 石油化工学院, 江苏 常州 213164)

摘要:采用原位离子交换法成功制备了新型复合催化剂 Ag₂S/Ag₃VO₄, 并考察其在可见光照射下光降解罗丹明 B 的性能。通过扫描电镜(SEM), 投射电镜(TEM), X 射线粉末衍射仪(XRD), 紫外可见漫反射(UV-Vis), 红外光谱(FT-IR)等手段对所合成的复合材料进行表征。结果表明, 与 Ag₂S 耦合后, Ag₃VO₄ 的光催化活性和稳定性得到明显提高。可见光照射 100min 后, 0.8% Ag₂S/Ag₃VO₄ 复合催化剂对罗丹明 B 的光降解率达到 95.6%, 4 次循环反应后仍能保持较高的光催化活性(75%)。

关键词:Ag₂S/Ag₃VO₄; 离子交换法; 光催化降解

中图分类号:TQ 426.8

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.2095-0411.2017.05.001

Synthesis, Characterization and Photocatalytic Activity of Ag₂S/Ag₃VO₄ Catalyst

LIANG Qian, JIN Jie, LI Zhongyu

(School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: The novel composite Ag₂S/Ag₃VO₄ was successfully prepared by in-situ ion exchange, and the photocatalytic degradation of Rhodamine B (RhB) under visible light irradiation was investigated. The as-prepared samples were characterized by scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD), UV-Vis diffused reflectance spectra (UV-Vis) and Fourier transform infrared spectra (FT-IR). The results indicate that after introduction of Ag₂S, the photocatalytic activity and stability of Ag₃VO₄ are obviously enhanced. For 0.8% Ag₂S/Ag₃VO₄ composite, RhB removal rate reaches 95.6% within 100min under visible light irradiation, and after fourth cycle, the photocatalytic degradation rate still reaches 75%.

Key words: Ag₂S/Ag₃VO₄; ion exchange; photocatalytic degradation

收稿日期:2017-01-21。

基金项目:江苏省自然科学基金青年基金资助项目(BK20150259)。

作者简介:梁倩(1986—), 女, 山东聊城人, 博士, 讲师, 主要从事光催化材料的制备和性能研究。通讯联系人: 李忠玉(1969—), E-mail: zhongyuli@mail.tsinghua.edu.cn

随着工业化的快速发展,煤、石油、天然气等不可再生能源被大量的开采和使用,与此同时,化石燃料的产物带来巨大的环境问题,例如温室效应、雾霾天气等。光催化技术可将低密度的太阳能转化为清洁易存储的化学能,在新能源开发和环境净化方面具有巨大的潜力。1972 年 Fujishima 与 Honda 首次^[1]在二氧化钛电极上发现光催化可分解水产氢,揭开了半导体材料利用太阳能转化的序幕,光解水产氢^[2]、光催化降解有机污染物^[3]和光催化还原 CO_2 ^[4]相继发展成为近几年国内外学者研究的热点。

金属硫化物凭借其特殊的结构和优异的性质,在环境、能源、石油化工等方面有潜在的应用价值,金属硫化物被认为是优良的可见光催化剂^[5-6]。它的价带一般由 S 3p 轨道构成的,比 O 2p 轨道的能级更负一些,因此金属硫化物相对于氧化物有较小的带隙能,更容易被可见光所激发。 Ag_2S 作为一种新型窄带隙半导体(禁带宽度为 0.92 eV),拥有较好的光电性质和高度的化学稳定性,能够吸收较多的可见光,被广泛的应用在光催化领域^[7]。 Ag_2S 的制备方法常为沉淀法,该方法制备的 Ag_2S 容易出现纳米颗粒团聚的现象,导致 Ag_2S 光催化活性的降低^[8]。而且单独的 Ag_2S 由于光生电子和空穴复合率高,也会使得其光催化活性下降。因此选择合适的载体用以提高 Ag_2S 的分散性同时抑制光生电子、空穴复合是解决其光催化效率低的有效方法。

Ag_3VO_4 作为一种新型的功能材料,可见光相应范围广,禁带宽度较窄,容易被可见光激发,而且化学稳定性强、不易光腐蚀、能有效分解有机污染物,在光催化领域具有独特优势^[9-10]。在 Zhu 等^[11]通过原位合成的方法制备了 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}_3\text{VO}_4$ 复合催化剂,其光催化降解亚甲基蓝和罗丹明 B 的速率相比于单纯的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 显著提高。研究结果表明,通过耦合 Ag_3VO_4 光催化剂,能够改变复合催化剂的能级结构,提高可见光下的光降解性能。基于此,本文制备了一类新型复合催化剂 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}_3\text{VO}_4$,对其结构进行详细表征,并考察了其在可见光照射下降解罗丹明 B 的催化性能,初步研究其耦合机制和光催化降解机理。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

硝酸银,分析纯,上海申博化工有限公司;偏钒酸铵,分析纯,上海四赫维化工有限公司;硫代乙酰胺,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;十二烷基硫酸钠,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;罗丹明 B,分析纯,阿拉丁有限公司。

D/max2500PC 型 X 射线衍射仪(XRD,日本理学);SUPRA55 场发射扫描电镜(SEM,德国蔡司);JEM-2100 透射电子显微镜(TEM,日本电子株式会社);UV-3600 紫外-可见光谱(UV-Vis,日本岛津);FTS-3000 红外光谱(FT-IR,美国 Digilab)。

1.2 钒酸银的合成

称取 7.6 g AgNO_3 固体溶解于 6 mL 浓硝酸和 30 mL 去离子水,得到澄清透明的溶液(A 溶液);称取 1.76 g NH_4VO_3 固体溶解于 4.8 g NaOH 和 30 mL 的去离子水,超声至其完全溶解,得到澄清透明的溶液(B 溶液)。将溶液 A 和 0.6 g 十二烷基硫酸钠倒入到盛有溶液 B 的烧杯中,搅拌 30 min 后用 4 mol/L 的 NaOH 溶液调节反应混合物的 pH 为 10。将混合溶液转移到 250 mL 三颈烧瓶中,80℃ 下搅拌 12 h 后,离心洗涤,干燥,得到橘黄色 Ag_3VO_4 粉末。

1.3 硫化银-钒酸银复合光催化剂的制备

复合催化剂的制备采用原位离子交换法^[12]:将一定量 Ag_3VO_4 超声分散于 10 mL 去离子水,10 mL

乙醇和 10mL 乙二醇的混合溶液中,称取硫代乙酰胺逐滴加到 Ag₃VO₄ 溶液,在室温下搅拌 5h,离心洗涤,干燥,得到一系列不同负载量的 Ag₂S/Ag₃VO₄ 复合材料。

1.4 光催化性能测试

称取 25mg 光催化剂,加入 10mg/L 罗丹明 B 溶液浓度,暗反应 30min 达到吸附解吸平衡后,在带有 420nm 滤光片的 500W 氙灯照射下进行可见光催化反应,每隔 20min 用滴管抽取 3mL 反应液,放入高速离心机中离心 4min,利用紫外可见分光光度计检测罗丹明 B 的光降解浓度。根据标准曲线方程计算罗丹明 B 的浓度和降解率: $X = (C_0 - C_t)/C_0$, 其中 C_0 和 C_t 分别表示罗丹明 B 的初始浓度和光照时间 t 的溶液浓度。光催化性能测试结束后,将已经做过光催化降解的罗丹明 B 溶液中的复合光催化剂离心回收、干燥,重复进行 4 次光催化稳定性能测试。

1.5 光催化机理实验

在光催化降解罗丹明 B 的过程中, h^+ , $\cdot O_2^-$, $\cdot OH$ 是影响光降解的主要活性物质。采用 EDTA-Na、苯醌和异丙醇分别抑制 h^+ , $\cdot O_2^-$, $\cdot OH$ 活性物质,用以确定本反应中的活性物种。具体测试方法:向 3 支含有 50mL 罗丹明 B 试管中分别加入一定量的 EDTA、苯醌和异丙醇后,每支试管中加入 25mg Ag₂S/Ag₃VO₄ 复合光催化剂,重复上述光催化反应测试。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

图 1 为 Ag₂S、Ag₃VO₄ 以及 Ag₂S/Ag₃VO₄ 的 XRD 图。从图 1 中可以看出,样品在 $2\theta = 19.2^\circ$, 30.9° , 32.3° , 34.2° , 35.1° , 35.8° , 38.8° 以及 41.3° 出现衍射峰的是 Ag₃VO₄ 的特征衍射峰,对应 Ag₃VO₄ 的 (011)、(-121)、(121)、(301)、(202)、(022)、(320) 晶面(JCPDS No. 43-0542)^[13]。所制备的 Ag₂S/Ag₃VO₄ 复合材料与纯的 Ag₃VO₄ 的 XRD 衍射峰一致,Ag₂S 的特征衍射峰不明显,这是因为 Ag₂S 含量太低且较为分散均匀,而且图 1 中并没有其他杂质峰,说明所合成的材料具有较高的纯度。随着 Ag₂S 负载量的增加,复合材料的特征峰强度逐渐减少,掺杂比为 1% 的 Ag₂S/Ag₃VO₄ 衍射峰强度为最低。

如图 2 所示,Ag₃VO₄ 和 Ag₂S 分别在 $3000 \sim 3200\text{cm}^{-1}$ 和 $3300 \sim 3500\text{cm}^{-1}$ 处出现归属于金属与水分子之间 O—H 的伸缩振动峰。在 847cm^{-1} 处和 730cm^{-1} 处出现归于 Ag₃VO₄ 的 V=O 和 O—V—O 的特征峰。位于 1641 , 1384 , 1265cm^{-1} 处的峰是 Ag₂S 的伸缩振动峰。随着 Ag₂S 负载量的增加,V=O 峰和 O—V—O 峰的

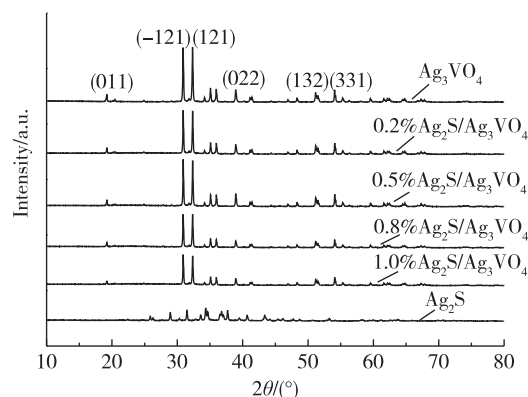


图 1 Ag₂S、Ag₃VO₄ 以及 Ag₂S/Ag₃VO₄ 的 XRD 图

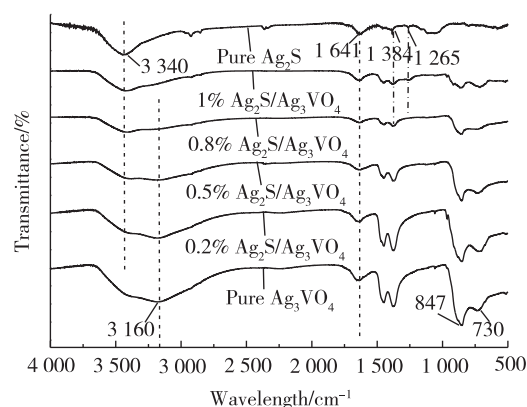


图 2 Ag₂S、Ag₃VO₄ 以及 Ag₂S/Ag₃VO₄ 的 FT-IR 图

强度逐渐降低,说明样品中 Ag_3VO_4 的含量也在降低。当 Ag_2S 的负载量在 $0.2\% \sim 0.5\%$ 之间时,复合催化剂在 $3\,000 \sim 3\,200\text{cm}^{-1}$ 出现归属于 Ag_3VO_4 的伸缩振动峰。当 Ag_2S 的负载量高于 0.5% 时,复合催化剂出现 $3\,300 \sim 3\,500\text{cm}^{-1}$ 的伸缩振动峰,逐渐显现出 Ag_2S 的特征峰。 $1\% \text{ Ag}_2\text{S}/\text{Ag}_3\text{VO}_4$ 表现出 Ag_2S 在 $1\,265\text{cm}^{-1}$ 的红外特征峰,都说明 Ag_2S 与 Ag_3VO_4 的成功复合。

图 3 为纯 Ag_3VO_4 、 Ag_2S 样品的扫描电镜图。图 3(a) 为 $\text{pH}=10$ 时,由液相沉淀合成的 Ag_3VO_4 纳米颗粒。可以看出 Ag_3VO_4 颗粒表面粗糙,粒径范围在 $100 \sim 250\text{nm}$,样品有明显的团聚。在图 3(b) 中,以硫代乙酰胺为硫源,通过液相沉淀法合成的 Ag_2S 团聚现象也十分明显,但 Ag_2S 的颗粒直径较小,粒径范围为 $50 \sim 200\text{nm}$ 。图 4 为纯 Ag_3VO_4 、纯 Ag_2S 和 $1\% \text{ Ag}_2\text{S}/\text{Ag}_3\text{VO}_4$ 的透射电镜图。如图 4(c) 所示, Ag_2S 在 Ag_3VO_4 表面分布的十分均匀,其中较小的黑点为 Ag_2S 纳米颗粒。图 4(d) 所示的 EDS 谱图对所制备的硫化银掺杂钒酸银复合催化剂进行表面元素分析,结果表明该复合材料中主要包括 Ag, V, O 和 S 等元素,看出 S 元素的所占复合材料的质量分数达到 0.19% ,证明 Ag_2S 存在。

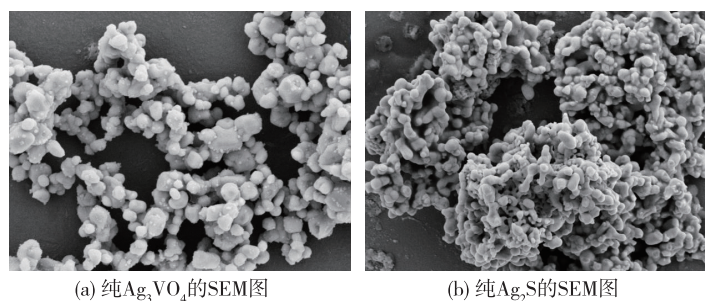
(a) 纯 Ag_3VO_4 的 SEM 图(b) 纯 Ag_2S 的 SEM 图

图 3 样品的 SEM 图

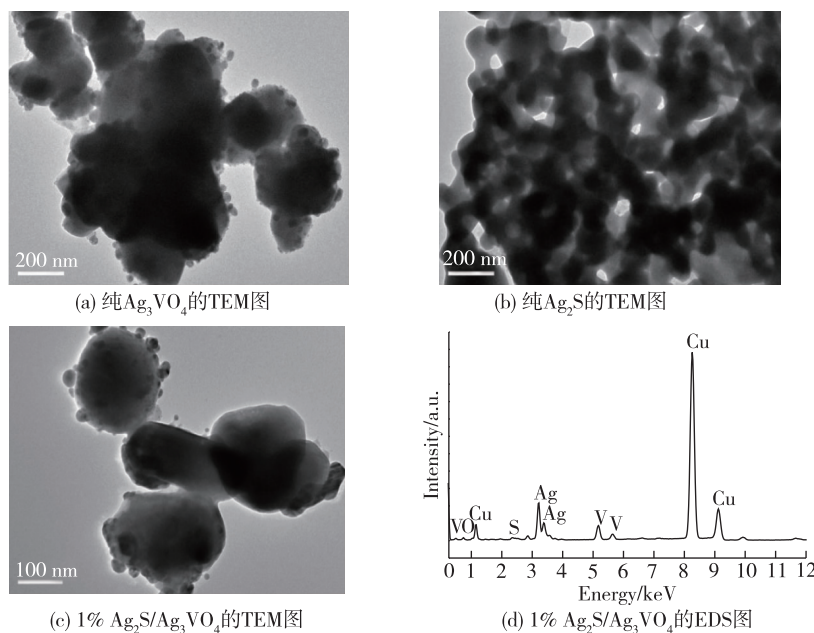
(a) 纯 Ag_3VO_4 的 TEM 图(b) 纯 Ag_2S 的 TEM 图(c) $1\% \text{ Ag}_2\text{S}/\text{Ag}_3\text{VO}_4$ 的 TEM 图(d) $1\% \text{ Ag}_2\text{S}/\text{Ag}_3\text{VO}_4$ 的 EDS 图图 4 样品的 TEM 图及 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}_3\text{VO}_4$ 的 EDS 图

图5为纯Ag₃VO₄和Ag₂S/Ag₃VO₄的紫外可见漫反射。纯Ag₃VO₄的吸收带位于480~600nm,说明Ag₃VO₄在可见光区具有良好的光吸收能力。Ag₂S/Ag₃VO₄复合催化剂的吸收边均有红移现象,而且随着Ag₂S掺杂量的增加,红移程度较明显。这说明与Ag₂S的耦合促进Ag₃VO₄吸光范围的扩大、可见光区吸收强度和响应的提高。

2.2 光催化降解罗丹明B的性能

如图6所示,纯的Ag₂S几乎没有光催化活性,在100min时降解率仅为0.3%,纯的Ag₃VO₄在100min时光降解率为75%。复合之后的Ag₂S/Ag₃VO₄催化剂活性明显提高,光催化活性随着Ag₂S负载量的增加先增加后减小,光催化降解罗丹明B活性最高的是0.8%Ag₂S/Ag₃VO₄复合催化剂,在100min内罗丹明B的光降解率可达到95.6%,当Ag₂S负载量超过0.8%时,光降解率开始下降,1%Ag₂S/Ag₃VO₄复合催化剂活性为90.9%。这是由于Ag₂S与Ag₃VO₄异质结的形成,使得复合催化剂可见光的吸收能力明显增强,有效促进光生电子与空穴的分离效率,提高光催化量子产率^[14]。由于Ag₂S催化剂的禁带宽度较窄,随着光生电子和空穴的形成速率增加,引入过多的Ag₂S有可能成为载流子复合的中心,从而导致光催化活性降低。

在确保其他条件不变的情况下,对0.8%Ag₂S/Ag₃VO₄复合材料进行光催化稳定性测试。如图7所示,0.8%Ag₂S/Ag₃VO₄初次降解率达到95%,经过2次、3次循环后,降解率下降幅度并不明显,分别降至91%,86%,经过4次循环反应后的Ag₂S/Ag₃VO₄复合催化剂仍可达到较高的降解率(75%)。由此证明复合催化剂在重复使用4次以后,对罗丹明B的降解率基本保持稳定,具有良好的光催化活性及稳定性。

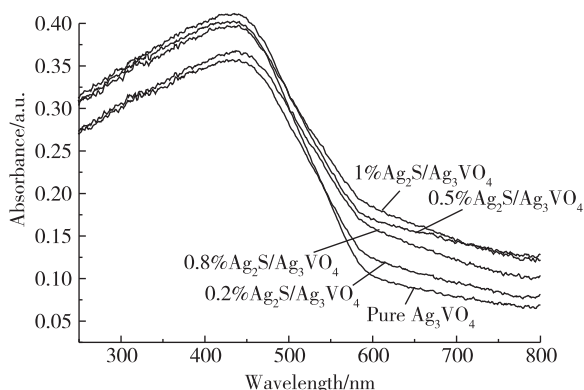


图5 样品的紫外可见漫反射谱图

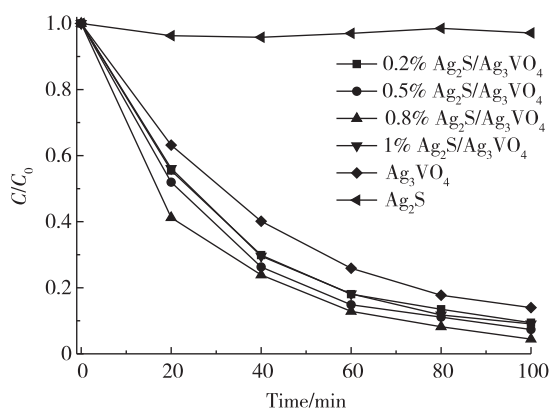


图6 样品对罗丹明B的光催化降解曲线

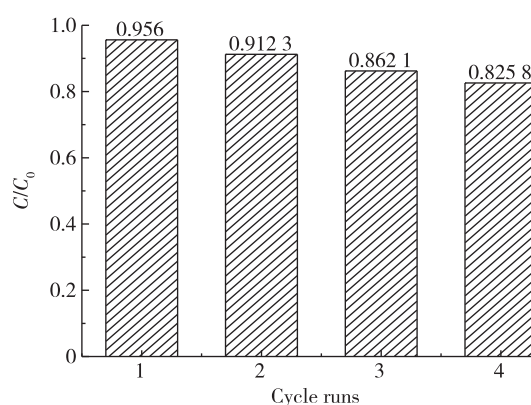


图7 0.8%Ag₂S/Ag₃VO₄复合催化剂循环使用后的降解率图

在可见光照射下,Ag₂S的光生电子转移至Ag₃VO₄的导带上,留下大量的空穴在Ag₂S的价带上,实现复合催化剂光生电子、空穴的有效分离^[15]。为了进一步揭示光催化反应机理,对空穴(h⁺)、超氧自由基(·O₂⁻)和羟基自由基(·OH)3种活性物种进行分析^[16-18]。为了确定光降解过程中的主要活性物种,常用乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na)、异丙醇(IPA)和对苯醌(BQ)分别作为h⁺、·OH和·O₂⁻

的牺牲剂^[19-20]。具体实验结果如图 8 所示,异丙醇(IPA)的加入对光降解的效果影响最小,因此 $\cdot\text{OH}$ 不是主要的反应活性物种。当加入乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na)后,罗丹明 B 的降解速率明显下降,降解率仅有 20%,从而说明 h^+ 对整个反应起到决定性作用^[21-22]。随着对苯醌(BQ)的加入,罗丹明 B 的光降解率有部分降低,降解率减少至 61%,说明 $\cdot\text{O}_2^-$ 是第二活性物质。

3 结 论

采用原位离子交换法成功制备了不同含量的 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}_3\text{VO}_4$ 复合材料,并考察其在光催化降解罗丹明 B 反应性能。结果表明, Ag_2S 与 Ag_3VO_4 形成的异质结可以有效促进光降解速率, $0.8\% \text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}_3\text{VO}_4$ 表现出最佳的催化性能,在 100min 内罗丹明 B 的光降解率可达到 95.6%,经过 4 次循环后罗丹明的降解率仍能保持在 75%以上,表现出良好的光化学稳定性。通过与 Ag_2S 纳米颗粒的耦合,提高了 Ag_3VO_4 在可见光区域的吸收强度,增强了复合催化剂的光响应范围,抑制光生电子-空穴的复合。

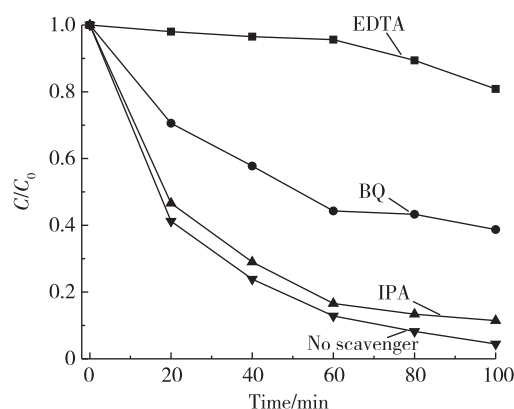


图 8 不同牺牲剂对 $0.8\% \text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}_3\text{VO}_4$ 光催化性能的影响

参考文献:

- [1] FUJISHIMA A, HONDA K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. *Nature*, 1972, 238 (5358): 37-38.
- [2] WANG X C, BLECHERT S, ANTONIETTI M. Polymeric graphitic carbon nitride for heterogeneous photocatalysis [J]. *ACS Catalysis*, 2012, 2(8): 1596-1606.
- [3] CHALASANI R, VASUDEVAN S. Cyclodextrin-functionalized $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{TiO}_2$: reusable, magnetic nanoparticles for photocatalytic degradation of endocrine-disrupting chemicals in water supplies[J]. *ACS Nano*, 2013, 7(5): 4093-4104.
- [4] WANG S B, HOU Y D, WANG X C. Development of a stable MnCo_2O_4 cocatalyst for photocatalytic CO_2 reduction with visible light[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(7): 4327-4335.
- [5] LI K L, LI S L, XIE S L, et al. Engineering $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}/\text{CdS}$ heterostructures with enhanced photocatalytic activity[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(23): 14535-14541.
- [6] ZOU L, WANG H R, WANG X. High efficient photodegradation and photocatalytic hydrogen production of CdS/BiVO_4 heterostructure through Z-Scheme process[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(1): 303-309.
- [7] MA L, YANG D J, LUO Z J, et al. Controlled growth of sulfide on gold nanotriangles with tunable local field distribution and enhanced photocatalytic activity[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120(47): 26996-27002.
- [8] HE H B, XUE S S, WU Z, et al. Synthesis and characterization of robust $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}_2\text{WO}_4$ composite microrods with enhanced photocatalytic performance[J]. *Journal of Materials Research*, 2016, 31(17): 2598-2607.
- [9] YAN M, WU Y L, ZHU F F, et al. The fabrication of a novel $\text{Ag}_3\text{VO}_4/\text{WO}_3$ heterojunction with enhanced visible light efficiency in the photocatalytic degradation of TC[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, 18(4): 3308-3315.
- [10] CHEMELEWSKI W D, MABAYOJE O, MULLINS C B. SILAR growth of Ag_3VO_4 and characterization for photo-electrochemical water oxidation[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(48): 26803-26808.
- [11] ZHU T T, SONG Y H, JI H Y, et al. Synthesis of $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}_3\text{VO}_4$ composites with enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 271: 96-105.
- [12] RAN R, MCEVOY J G, ZHANG Z S. $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}_3\text{VO}_4/\text{Ag}_4\text{V}_2\text{O}_7$ heterogeneous photocatalyst prepared by a facile hy-

- drothermal synthesis with enhanced photocatalytic performance under visible light irradiation[J]. Materials Research Bulletin, 2016, 74: 140-150.
- [13] TAO X C, HONG Q, WU T Q, et al. Quasi-hexagonal VO₂/Ag₃VO₄ microcrystals for photo-catalytic degradation of rhodamine B[J]. Asian Journal of Chemistry, 2014, 26(24): 8291-8294.
- [14] WANG S M, LI D L, SUN C, et al. Synthesis and characterization of g-C₃N₄/Ag₃VO₄ composites with significantly enhanced visible-light photocatalytic activity for triphenylmethane dye degradation[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2014, 144: 885-892.
- [15] TIAN J, YAN T J, QIAN Z, et al. Anion-exchange synthesis of Ag₂S/Ag₃PO₄ core/shell composites with enhanced visible and NIR light photocatalytic performance and the photocatalytic mechanisms[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 209: 566-578.
- [16] JIA H M, HE W W, WAMER W G, et al. Generation of reactive oxygen species, electrons/holes, and photocatalytic degradation of Rhodamine B by photoexcited Cd sand Ag₂S micro-nano structures[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2014, 118 (37): 21447-21456.
- [17] LIANG Q, JIN, J, LIU C H, et al. Constructing a novel p-n heterojunction photocatalyst LaFeO₃/g-C₃N₄ with enhanced visible-light-driven photocatalytic activity[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 709: 542-548.
- [18] HONG Y Z, JIANG Y H, LI C S, et al. In-situ synthesis of direct solid-state Z-scheme V₂O₅/g-C₃N₄ heterojunctions with enhanced visible light efficiency in photocatalytic degradation of pollutants[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 180: 663-673.
- [19] 彭勇刚, 纪俊玲, 汪媛, 等. ZnSn(OH)₆/氧化石墨烯复合材料的水热合成及其光催化性能[J]. 常州大学学报(自然科学版), 2016, 28(4): 25-29.
- [20] 陆晓旺, 张作松, 殷禹. CeO₂纳米颗粒修饰 TiO₂纳米管阵列及其光催化性能[J]. 常州大学学报(自然科学版), 2016, 28(5): 21-27.
- [21] DENG F, LU X Y, PEI X L, et al. Fabrication of ternary reduced graphene oxide/SnS₂/ZnFe₂O₄ composite for high visible-light photocatalytic activity and stability[J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 332: 149-161.
- [22] CAO L, WANG R, WANG D X. Synthesis and characterization of sulfur self-doped g-C₃N₄ with efficient visible-light photocatalytic activity[J]. Materials Letters, 2015, 149: 50-53.

(责任编辑:殷丽莉)