

文章编号: 1000-5013(2011)06-0652-05

Ag₂O 光催化过程中单质 Ag 的生成及作用机理

陈亦琳, 陈林峰

(华侨大学 材料科学与工程学院, 福建 泉州 362021)

摘要: 采用水热法制备 Ag₂O 光催化剂. 利用 X 射线粉末衍射、扫描电镜、紫外-可见漫反射光谱、表面光电势谱对样品的晶型、形貌、光吸收及光伏响应特性进行表征, 并以亚甲基蓝(MB)为模型污染物, 考察 Ag₂O 在可见光($\lambda > 420$ nm)照射下的催化氧化行为. 结果表明: Ag₂O 样品由粒径为 2~5 μm 的 Ag₂O 颗粒组成, 能带带隙 1.35 eV, 有显著的可见光光伏响应特征; 光催化反应 30 min 后, Ag₂O 颗粒表面均匀附着直径 0.1~0.5 μm 的 Ag 颗粒. 重复性实验说明, 光催化反应过程中, 单质 Ag 的原位生成是 Ag₂O 保持良好活性和稳定性的主要原因.

关键词: Ag₂O; Ag; 可见光; 光催化; 水热法

中图分类号: O 643

文献标志码: A

以二氧化钛为基础的传统光催化材料, 由于带隙宽(锐钛矿型 3.2 eV), 只能利用太阳光中紫外光的能量(约 3%), 故其应用受到制约. 因此, 研发新型、高效、可见光响应的光催化材料, 提高对太阳光的利用率已成为当前光催化领域急需解决的关键问题^[1-2]. 有研究表明, 窄带隙半导体 Cu₂O 在太阳能转换^[3]、光降解有机污染物^[4]及分解水制氢气^[5]等方面具有优越的性能. 与 Cu₂O 相似, Ag₂O 作为另一种重要的 p 型窄带隙半导体材料^[6], 已在感光材料、光记忆材料、光电转换器件等方面获得了广泛的应用^[7]. 但是, 单一的 Ag₂O 半导体对光子利用率低, 且易发生光腐蚀生成单质 Ag. 肖特基势垒光电催化作用机理证实^[8], 金属-半导体(M-S)异质结可有效地解决光生载流子快速复合的问题, 从而提高量子效率, 使金属-半导体异质结具有较高的光催化活性和稳定性. 本文研究 Ag₂O 光催化过程中 Ag 单质的生成机制, 原位构建生成 Ag-Ag₂O 表面肖特基势垒, 考察表面 Ag 单质对 Ag₂O 光活性、稳定性的影响.

1 实验部分

1.1 试剂

亚甲基蓝(MB, 上海三爱思试剂有限公司), 硝酸银和氢氧化钠(国药集团化学试剂有限公司), 试剂均为分析纯, 使用前未经任何处理.

1.2 仪器

D8 Advance 型 X 射线粉末衍射仪(XRD, 德国 Bruker 公司), 铜靶($K\alpha$, $\lambda = 0.154\ 06$ nm), 工作电压 40 kV、电流 40 mA; Hitachi S-3500N 型扫描电镜(SEM), 工作电压 20 kV; UV-2550 型紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis DRS, 日本 Shimadzu 公司), 以标准 BaSO₄ 为参比; FL/FS900 荧光光谱仪, 配有光电势样品池, Standford SR830-DSP 型锁相放大器 and Standford SR540 型斩波器.

1.3 光催化剂的制备

采用水热法制备 Ag₂O. 取 1.460 g 的 AgNO₃ 溶解于 15 mL 去离子水中, 剧烈搅拌, 将 NaOH 溶液(8 mL, 4.3 mol · L⁻¹)缓慢滴加入上述 AgNO₃ 溶液中, 生成棕褐色絮状沉淀; 然后, 超声 10 min 并搅拌 30 min, 并将该浑浊液倒入水热反应釜中(30 mL, 填充量 80%), 于 180 °C 水热 24 h, 自然冷却; 样品

收稿日期: 2011-04-08

通信作者: 陈亦琳(1977-), 男, 讲师, 主要从事半导体光催化和纳米光电材料的研究. E-mail: ylchen@hqu.edu.cn.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21003055); 华侨大学高层次人才科研启动项目(06BS213)

经离心、洗涤至滤液中性,于 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 下真空烘干 24 h ,可得棕褐色 Ag_2O 粉末样品(记作 AO). 光催化反应 0.5 h 、重复性实验 3.5 h 后,所得样品分别记作 AAO-0.5 和 AAO-3.5.

1.4 光催化活性评价

MB 光催化反应在自制的微型反应装置上进行. 将反应光源 Q/YXKC33 型卤钨灯(荷兰 Philips 公司)置于通冷凝水的玻璃管夹套中央,使用可见光滤光片($\lambda>420\text{ nm}$),用硫酸铜滤液($200\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$)以避免 MB 光敏化降解. 取 100 mL , $5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 MB 于玻璃反应容器中,加入 80 mg 催化剂样品,避光,氧气鼓泡、磁力搅拌 1 h ; 吸附-脱附平衡后,开启光源,每隔一定时间取样分析,根据 MB 特征吸收处(664.5 nm)的吸光值确定溶液的浓度变化.

2 结果与讨论

2.1 XRD 和 SEM 分析

光催化反应后 Ag_2O 样品的 XRD 谱,如图 1 所示. 图 1 中的右两图为局部放大图. 由图 1(a)可知,反应后,AAO-0.5 样品中除呈现立方晶系 Ag_2O (111),(200),(220),(311)和(222)晶面的特征衍射峰(JCPDS 卡号:41-1104)外;图 1(b),(c)中还呈现立方晶系 Ag(200)和(220)晶面的特征衍射峰(JCPDS 卡号:04-0783). 说明光催化反应后,AAO-0.5 和 AAO-3.5 样品中均含有 Ag_2O 和单质 Ag.

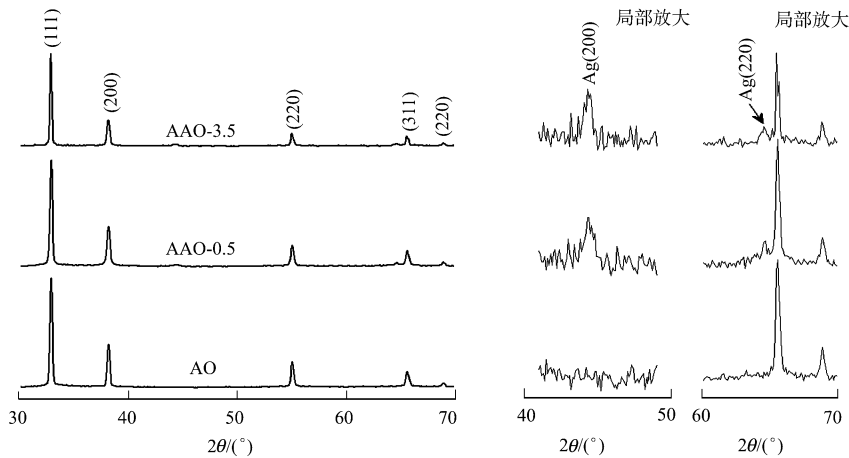


图 1 光催化反应后 Ag_2O 样品的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of Ag_2O samples by photocatalytic reaction

采用参比强度(RIR)法^[9]计算 Ag_2O 和 Ag 的质量分数,可知 AAO-0.5 和 AAO-3.5 样品中 Ag 的质量分数分别为 11.0% 和 10.6% . 说明光催化反应 0.5 h 后,部分 Ag_2O 光腐蚀生成单质 Ag;重复性活性实验 3.5 h 后,样品中 Ag_2O 和 Ag 的相对质量分数基本保持不变,催化剂样品的成分稳定.

Wang 等^[10] 和 Elahifard 等^[11] 对 AgCl 和 AgBr/ TiO_2 光催化剂的研究也发现类似的现象. 即光催化反应初期,部分 AgCl 和 AgBr 发生了光还原反应,催化剂表面生成了单质 Ag. 此后,AgCl 和 AgBr 不再继续还原,催化剂保持了良好的活性稳定性. 该现象可能与 Ag-Ag₂O, Ag-AgCl 和 Ag-AgBr 界面处形成的 Schottky 势垒有关. 适当能量的光激发后,金属-半导体界面的 Schottky 势垒可为 Ag_2O , AgCl 和 AgBr 提供了有效的电子捕获阱^[12]. 一方面,它提高了电子在半导体体相和界面间的迁移速率,抑制了光生载流子的复合;而另一方面,它又阻止了 Ag_2O , AgCl 和 AgBr 进一步的光腐蚀还原生成单质 Ag.

光催化反应前后 Ag_2O 样品的 SEM 照片,如图 2 所示. 由图 2(a)可知,采用水热法合成的 Ag_2O 颗粒的外形较规整,其颗粒粒径大小为 $2\sim5\text{ }\mu\text{m}$,呈类酵母菌形貌. 由图 2(b)可知,反应后,在 Ag_2O 颗粒表面上均匀沉积了小颗粒 Ag,粒径为 $0.1\sim0.5\text{ }\mu\text{m}$.

2.2 光吸收和光伏响应

光催化反应前后, Ag_2O 样品的紫外-可见漫反射(UV-Vis DRS)谱图,如图 3 所示. 图 3 中:漫反射吸收系数 $F(R)$ 由样品的反射率 R 经克罗索夫-穆斯赫利什维利(K-M)函数转换得到^[13]. 从图 3 可知,

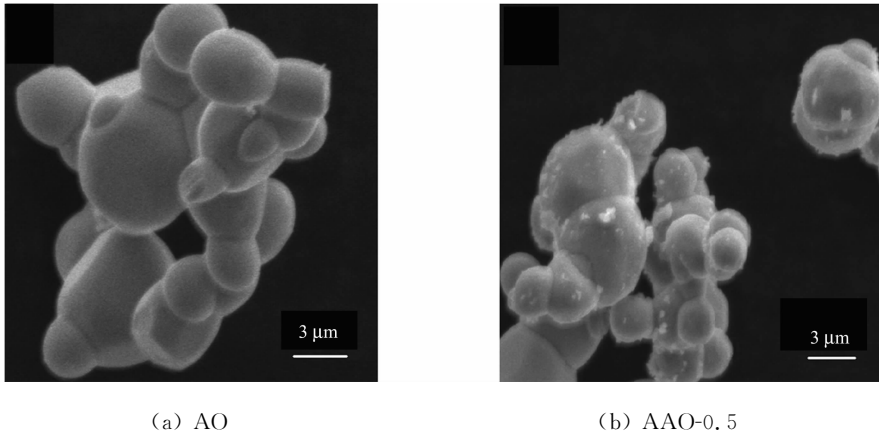


图 2 光催化反应后 Ag_2O 样品的 SEM 图

Fig. 2 Typical SEM images of Ag_2O samples by photocatalytic reaction

AO 表现出优异的光吸收性能,在 200~900 nm 范围内出现强的宽带吸收,其可见光吸收性能显著,吸收边带为 920 nm,对应于 1.35 eV 带隙阈能. 这与 Fortin 等^[14]采用光电导谱测算得到的 Ag_2O 带隙值 (1.2 eV) 基本相符.

另外,Gordienko 等^[15]和 Tjeng 等^[16]还通过密度函数的理论计算说明, Ag_2O 的光吸收主要是由 O 的 2p 轨道和 Ag 的 4d 轨道的杂化所引起, Ag_2O 的 O 的 2p 轨道能级位于 -4.96 eV(相对于真空),Ag 的 4d 轨道能级主要集中在 -3.43~-3.90 eV(相对于真空),带隙能量为 1.06~1.53 eV. 光催化反应后,AAO-0.5 样品的光吸收带边无明显变化,但由于样品表面生成的黑色 Ag 粒子具有广谱吸收特性,使样品的光吸收性能整体增强;而且,由于 Ag 粒子的等离子体共振吸收效应,AAO-0.5 样品在 500~600 nm 范围内的光吸收性能略有增强.

表面光电压是固体半导体表面的光伏响应 (SPS),它是光照前后半导体表面势的变化结果,反映了光生载流子在半导体表面空间电荷区分离的情况,常用于表征光生载流子的分离、电荷转移等^[17]. 光催化反应前后, Ag_2O 样品的 SPS 测试结果,如图 4 所示. 图 4 中:U 为光电压信号. 从图 4 可知,370~800 nm 范围内,AO 样品表面产生了宽带光电压信号,这与 UV-Vis DRS 表征结果相符,应归属于 Ag_2O 带-带间(O 的 2p 轨道→Ag 的 4d 轨道)电子跃迁并分离的结果. 说明 Ag_2O 体相内确实产生了光生载流子,载流子经分离、迁移至样品表面. 光催化反应后,AAO-0.5 样品的表面光电压信号大大增强,说明光催化反应过程中原位生成的 Ag 粒子能有效提高 Ag_2O 光生载流子的分离效率. 这与上述 Ag- Ag_2O (M-S)间 Schottky 势垒的作用结果一致.

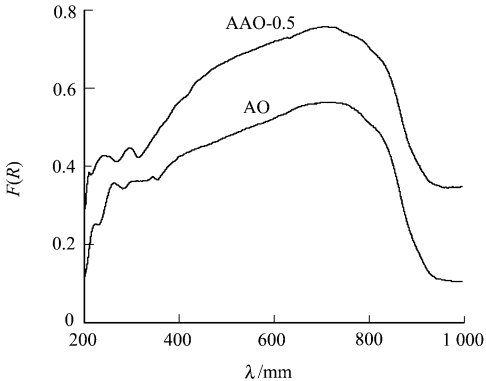


图 3 光催化反应后 Ag_2O 样品的紫外-可见漫反射谱图

Fig. 3 UV-Vis DRS of Ag_2O samples by photocatalytic reaction

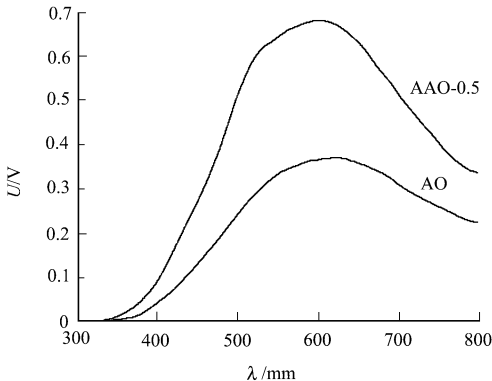


图 4 光催化反应后 Ag_2O 样品的表面光电压谱

Fig. 4 SPS of Ag_2O samples by photocatalytic reaction

2.3 光催化活性

Ag_2O 样品可见光光催化降解 MB 的效率-时间(t)曲线,如图 5 所示. 图 5 中,右图为 AAO-0.5 样品的 6 次重复性实验结果. 为避免 MB 染料发生可见光敏化自降解反应,实验采用硫酸铜滤光液排除

这一影响因素.

图 5 的左图表明: 在无催化剂光照或有催化剂暗反应条件下, MB 均无显著降解; 光照 0.5 h 后, AO 样品对 MB 的脱色率为 94%, 其降解规律显然不符合光催化反应的一级动力学行为. 这可能是由于光照时间的延长, Ag_2O 光腐蚀加剧, 单质 Ag 逐量增加, 样品表面的光生载流子的分离效率却逐步提高, 光催化活性逐渐增强.

与纯 Ag_2O 样品相比, AAO-0.5 样品表现出较好的可见光催化活性, 光照 0.5 h 后, MB 溶液完全褪色, 其降解规律基本符合一级反应动力学行为, 速率常数为 0.099 min^{-1} . 图 5 的右图说明, 每次重复性实验后, MB 溶液基本褪色, 且催化剂样品无明显失活现象, 光催化反应过程中 $\text{Ag-Ag}_2\text{O}$ 异质结复合体系保持了较好的活性和稳定性.

结合样品 XRD, UV-Vis DRS 和 SPS 的测试分析结果, 可知在 Ag_2O 光催化降解 MB 过程中, 单质 Ag 的生成和可能的作用机理如图 6 所示. 从图 6 可知, 在适当可见光照射下, Ag_2O 半导体内产生光生电子-空穴对. 由于 Ag_2O 价带顶(1.23 V, 相对于标准氢电极电压, 简称 vs. NHE)^[6]的电势比 $\text{MB}^{\cdot+}/\text{MB}$ (1.08 V, vs. NHE)^[18]的电势更正, 可以将 MB 直接氧化, 但是 Ag_2O 的导带底(-0.12 V, vs. NHE, 结合 Ag_2O 的带隙和价带位置得到)的电势较 $\text{O}_2/\text{O}_2^{\cdot-}$ (-0.33 V, vs. NHE)^[19]和 $\text{MB}/\text{MB}^{\cdot-}$ (-0.23 V, vs. NHE)^[18]的电势正, 其还原势较弱, 不能有效地将光生电子传递给表面吸附的 O_2 和 MB 分子, 堆积在体内的电子使 Ag_2O 逐渐还原生成单质 Ag .

Ag 在催化剂表面的生成一方面为光生电子提供了有效的捕获阱, 提高了光生载流子的迁移、分离效率; 另一方面, O_2 在 Ag 原子表面解离吸附所生成的 O 原子具有较强氧化能力 $\text{O}/\text{O}^{\cdot-}$ (1.61 V, vs. NHE)^[19], 易于夺取光生电子, 又抑制了 Ag_2O 的还原, 使催化剂中 Ag 和 Ag_2O 的相对含量稳定, 光催化剂能保持较高的、稳定的性能.

3 结束语

采用水热法制备了具有显著可见光响应的 Ag_2O 光催化剂. 在可见光光催化反应的初期, 部分 Ag_2O 光腐蚀还原生成单质 Ag , 在催化剂表面原位构建生成了 $\text{Ag-Ag}_2\text{O}$ 肖特基势垒, 有效地抑制了光生载流子的快速复合, 使催化剂具有较高的光催化活性和稳定性.

参考文献:

[1] WU Ling, YU J C, FU Xian-zhi. Characterization and photocatalytic mechanism of nanosized CdS coupled TiO_2 nanocrystals under visible light irradiation[J]. J Mole Catal A: Chem, 2005, 244(1/2): 25-32.

[2] 刘如东, 薛秀玲. 纳米 $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ 光催化薄膜的制备及其性能表征[J]. 华侨大学学报: 自然科学版, 2010, 31(4): 438-442.

[3] HU C C, NIAN J N, TENG H. The structural and optical-properties of Cu_2O films electrodeposited on different substrates[J]. Sol Energy Mater Sol Cells, 2008, 92: 1071-1076.

[4] XU Hao-lan, WANG Wen-zhong, ZHU Wei. Shape evolution and size-controllable synthesis of Cu_2O octahedra and their morphology-dependent photocatalytic properties[J]. J Phys Chem B, 2006, 110(28): 13829-13864.

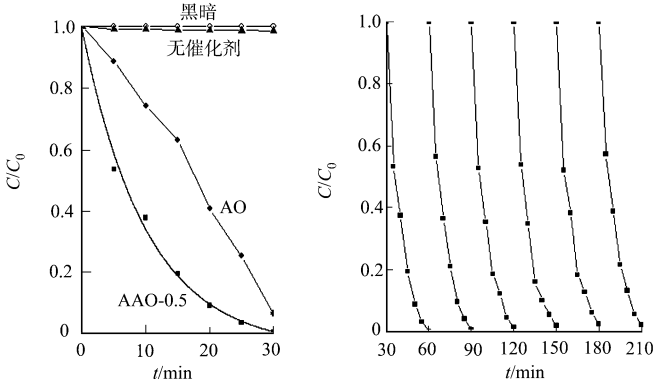


图 5 Ag_2O 和 $\text{Ag/Ag}_2\text{O}$ 样品可见光催化降解 MB

Fig. 5 Photocatalytic degradation of MB on Ag_2O and $\text{Ag/Ag}_2\text{O}$ samples under visible light irradiation

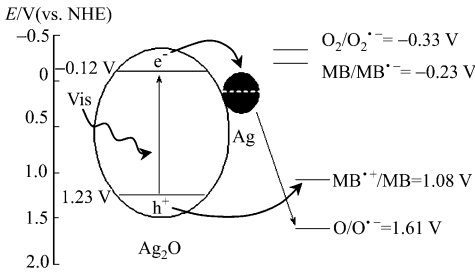


图 6 $\text{Ag/Ag}_2\text{O}$ 光催化降解 MB 示意图

Fig. 6 Proposal mechanism for the photodegradation of MB on $\text{Ag/Ag}_2\text{O}$ irradiated by visible light

- [5] HARA M,KONDO T,KOMODA M,et al. Cu_2O as a photocatalyst for overall water splitting under visible light irradiation[J]. Chem Commun,1998,29(25):357-358.
- [6] XU Yong,SCHOONEN M A A. The absolute energy positions of conduction and valence bands of selected semiconducting minerals[J]. American Mineralogist,2000,85(3/4):543-556.
- [7] GAO X,WANG S,LI J,et al. Study of structure and optical properties of silver oxide films by ellipsometry, XRD and XPS methods[J]. Thin Solid Films,2004,455/456:438-442.
- [8] 刘恩科. 光电池及其应用[M]. 北京:科学出版社,1989:226-264.
- [9] CHUNG F H. Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns of mixtures (I): Matrix-flushing method for quantitative multicomponent analysis[J]. J Appl Crystallogr,1974,7:519-525.
- [10] WANG Peng,HUANG Bai-biao,QIN Xiao-yan,et al. $\text{Ag}@\text{AgCl}$: A highly efficient and stable photocatalyst active under visible light[J]. Angew Chem Int Ed,2008,47(41):1-4.
- [11] ELAHIFARD M R,RAHIMNEJAD S,HAGHIGHI S,et al. Apatite-coated $\text{Ag}/\text{AgBr}/\text{TiO}_2$ visible-light photocatalyst for destruction of bacteria[J]. J Am Chem Soc,2007,129(31):9552-9553.
- [12] AMPO M,TAKEUCHI M. The design and development of highly reactive titanium oxide photocatalysts operating under visible light irradiation[J]. J Catal,2003,216(1/2):505-516.
- [13] KORTUM G. Reflectance spectroscopy[M]. New: YorkSpring- Verlag,1969.
- [14] FORTIN E,WEICHMAN F L. Photoconductivity in Ag_2O [J]. Phys Status Solidi,1964,5(3):515-519.
- [15] GORDIENKO A B,ZHURAVLEV Y N,FEDOROV D G. Band structure and chemical bonding in Cu_2O and Ag_2O oxides[J]. Phys Solid State,2007,49(2):223-228.
- [16] TJENG L H,MEINDERS M B J,ELP J V,et al. Electronic structure of Ag_2O [J]. Phys Rev B,1990,41(5):3190-3199.
- [17] KRONIK L,SHAPIRA Y. Surface photovoltage phenomena: Theory, experiment, and applications[J]. Surf Sci Rep,1999,37(1/2/3/4/5):1-206.
- [18] MILLS A,WANG J. Photobleaching of methylene blue sensitised by TiO_2 : An ambiguous system[J]. J Photochem Photobiol A,1999,127(1/2/3):123-134.
- [19] BARD A J,PARSONS R,JORDAN J. Standard potentials in aqueous solution[M]. New York:Marcel Dekker Inc,1985.

Study on Effect and Mechanism of Metallic Ag in the Photocatalytic Process by Ag_2O

CHEN Yi-lin, CHEN Lin-feng

(College of Material Science and Engineering, Huaqiao University, Quanzhou 362021, China)

Abstract: Silver oxide photocatalyst, Ag_2O , was synthesized by a hydrothermal method in this work. The as-prepared product was characterized by X-ray powder diffraction(XRD), scanning electron microscopy(SEM), UV-Vis diffuse reflectance spectra(DRS) and surface photovoltage spectroscopy(SPS). The results indicated the microzyme-like Ag_2O with optical bandgap of 1.35 eV is comprised of particles with diameters of $2\sim 5\ \mu\text{m}$. The photocatalytic activity was investigated by decomposing methylene blue(MB) under visible light irradiation. Metallic Ag particles with diameters of $0.1\sim 0.5\ \mu\text{m}$ were deposited on Ag_2O after 0.5 h irradiation. The repetitive tests showed that the high efficient and stable performance of Ag_2O are chiefly attributed to the generation of metallic Ag in the photocatalytic process.

Keywords: Ag_2O ; Ag; visible light; photocatalysis; hydrothermal method

(责任编辑: 陈志贤 英文审校: 熊兴泉)