

复合催化剂 $\text{AgI-Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ 纳米带的制备及其光催化性能研究

闫琦¹ 贺育敢² 雍兴跃¹ 杨俊佼^{2*}

(北京化工大学 1. 化学工程学院; 2. 理学院, 北京 100029)

摘要: 通过化学沉淀法在 TiO_2 纳米带上首先制备了 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$, 然后利用离子交换法成功将 AgI 负载到 Ag_3PO_4 上, 制备了具有优异催化活性的复合催化剂 $\text{AgI-Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ 。利用扫描电子显微镜 (SEM)、透射电子显微镜 (TEM)、X-射线衍射仪 (XRD)、X-射线光电子能谱 (XPS) 等分析方法对复合催化剂的形貌、晶型结构、元素组成等进行了表征, 结果表明: TiO_2 纳米带形貌规整, 宽度在 50 ~ 400 nm 之间, $\text{AgI-Ag}_3\text{PO}_4$ 纳米颗粒均匀地负载于 TiO_2 纳米带表面; TiO_2 纳米带晶型为典型锐钛矿相, AgI 为六方晶相的 $\beta\text{-AgI}$, Ag_3PO_4 为立方晶相; $\text{AgI-Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ 中 Ag 元素以 +1 价态存在于催化剂中, 没有 Ag 单质析出, 表明复合催化剂结构稳定。以罗丹明 B 作为复合光催化剂的模型反应物, 评估了不同批次、 $\text{AgI}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 不同比例催化剂的光催化性能, 结果显示: $\text{AgI-Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ 系列催化剂的催化活性均高于单独的 TiO_2 、 Ag_3PO_4 和 AgI ; 当 AgI 与 Ag_3PO_4 物质的量比为 3:5 时, $\text{AgI-Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ 具有最高的光催化效率, 该催化剂在 30 min 后对罗丹明 B 的降解率可达到 98.7%, 并且在多次重复实验后仍然保持较高的催化活性。

关键词: TiO_2 纳米带; Ag_3PO_4 ; AgI ; 光催化

中图分类号: O643 **DOI:** 10.13543/j.bhxbzr.2018.03.007

引言

近年来, 一维二氧化钛纳米材料受到了广泛关注, 特别是二氧化钛纳米带, 既可以保持氧化还原特性, 又克服了粉体在应用上的不足, 在光催化^[1-2]、太阳能电池^[3]和生物杀菌^[4]等领域展现出极大的优势。但因其较宽的禁带宽度, TiO_2 材料只能在紫外区域有催化活性, 严重限制了其实际应用。因此探求有效的方法使 TiO_2 材料在可见光下也具有较高的催化活性成为学者们研究的热点。将 TiO_2 材料与在可见光下有催化活性的半导体材料复合, 可以有效解决其禁带宽度较宽的问题。 Ag_3PO_4 是一种窄带半导体, 在 2010 年首次被发现于可见光下具有光催化活性^[5], 它可以吸收波长小于 520 nm 的太阳光, 在波长 420 nm 处量子产率高达 90%。研究表明将 Ag_3PO_4 与 TiO_2 结合可以有效提高 TiO_2 在可见光下的催化活性。Li 等^[6]将超细 Ag_3PO_4 纳米

颗粒负载在氧空位的 TiO_2 ($\text{TiO}_2\text{-OV}$) 上, 用于降解罗丹明 B 和苯酚, 实验证明复合催化剂具有良好的催化活性。Wang 等^[7]通过水热法制备了具有暴露 (001) 面的锐钛矿型 TiO_2 纳米片, 利用原位沉淀法将 Ag_3PO_4 负载在 TiO_2 纳米片上, 制备出可回收和高催化活性的催化剂。但是 Ag_3PO_4 结构不稳定, 易发生光腐蚀现象, 为了解决这一问题, 学者们通过尝试发现在 Ag_3PO_4 表面包覆 AgX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ 和 I) 材料, 可以有效降低 Ag_3PO_4 在光催化过程中产生的光腐蚀现象。Tang 等^[8]通过离子交换法合成了稳定的哑铃状 $\text{AgBr}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 复合材料, 光催化降解罗丹明 B、甲基蓝和甲基橙的结果表明, 与纯 Ag_3PO_4 相比, 复合催化剂的稳定性和催化效果得到显著提高。Zhao 等^[9]通过离子交换法制备了 $\text{AgI-Ag}_3\text{PO}_4$ 催化剂, 并与简单物理混合制备的 $\text{AgI-Ag}_3\text{PO}_4$ 催化剂在降解甲基橙实验中进行对比, 发现离子交换法制备的催化剂性能优于物理混合法, 这是因为离子交换法制备的复合催化剂中 AgI 在 Ag_3PO_4 表面形成核壳结构, 有效抑制了 Ag_3PO_4 在溶液中被还原成银单质, 同时, AgI 与 Ag_3PO_4 形成异质结构有利于促进电子和空穴分离, 从而改善复合催化剂的稳定性和催化活性。Cai 等^[10]通过化学

收稿日期: 2018-01-19

第一作者: 女, 1988 年生, 硕士生

* 通信联系人

E-mail: yangjj@mail.buct.edu.cn

沉淀法将 $\text{AgI-Ag}_3\text{PO}_4$ 负载在碳纳米管上,制备出稳定性良好的 $\text{AgI-Ag}_3\text{PO}_4/\text{MWCNTs}$ 复合催化剂。上述方法均可有效改善 Ag_3PO_4 在水溶液中的稳定性,但 AgI 和 Ag_3PO_4 由于成核速率快,尺寸难以控制,易发生团聚形成大尺寸颗粒,从而降低了比表面积,减少了催化剂活性位点的暴露。

为了解决 TiO_2 在可见光下催化活性低和 $\text{AgI-Ag}_3\text{PO}_4$ 复合颗粒尺寸较大的问题,本文利用原位沉淀法和离子交换法,制备出一种新型复合催化剂 $\text{AgI-Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$,有效拓宽了 TiO_2 在可见光区域的光响应性。同时,所制备的一维 TiO_2 纳米带作为载体不但可以有效控制 $\text{AgI-Ag}_3\text{PO}_4$ 复合颗粒的尺寸,还可以增加 $\text{AgI-Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ 对有机污染物的吸附,进一步促进活性提升。

1 实验部分

1.1 实验原料

偏钛酸, AgNO_3 , NaI , HCl , NaOH , 分析纯,北京化工厂; $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, 分析纯,北京红星化工厂; 罗丹明 B (RhB), 分析纯,北京益利精细化学品有限公司; 去离子水,实验室自制。

1.2 复合催化剂的制备

1.2.1 TiO_2 纳米带

称取 0.2 g 偏钛酸加入到 40 mL NaOH 溶液 (10 mol/L) 中,磁力搅拌 10 min,超声 20 min,将溶液转移至反应釜中加热到 180 °C 保温 48 h,待反应釜冷却至室温,将产物用去离子水反复洗涤至中性,用 HCl (0.1 mol/L) 浸泡 12 h,再用去离子水洗至中性,60 °C 烘干。然后将样品放入马弗炉中,以 5 °C/min 的速度升温至 600 °C 保温 4 h,冷却至室温后取出,样品备用。

1.2.2 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ 纳米带

将 TiO_2 纳米带称取 0.2 g 分散于 100 mL 去离子水中,超声 5 min 后立即加入 0.3 g 的 AgNO_3 ,磁力搅拌 10 min。将 50 mL 事先配制好的 Na_3PO_4 (0.12 mol/L) 溶液以 1 滴/s 的速率逐滴加入到 AgNO_3 溶液中,磁力搅拌 5 h,得到黄色沉淀,水洗并离心 3 次,40 °C 真空干燥 48 h,得到 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ 光催化剂。

纯 Ag_3PO_4 制备方法为将 2.3 g 的 $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 和 3.1 g AgNO_3 分别溶于 50 mL 去离子水中,在磁力搅拌下将 Na_3PO_4 溶液滴加到 AgNO_3 溶液中,持续搅拌 5 h,水洗离心后将样品放至 40 °C 真空干燥箱

中干燥 48 h,样品避光密封保存。

1.2.3 $\text{AgI-Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ 纳米带

将 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ 称取 0.1 g 分散于 50 mL 去离子水中,超声 5 min 后,将 20 mL 提前配置好的不同浓度的 NaI 在剧烈搅拌下逐滴加入到 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ 溶液中,搅拌 1 h 后水洗离心 3 次,40 °C 真空干燥 48 h,得到 $\text{AgI-Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ 光催化剂,样品避光密封保存。改变 AgI 与 Ag_3PO_4 的物质的量比为 2:5、3:5、4:5,将相应的催化剂命名为 I-2, I-3, I-4。

纯 AgI 制备方法为将 0.3 g NaI 和 0.3 g AgNO_3 分别溶于 50 mL 去离子水中,在磁力搅拌下将 AgNO_3 溶液滴加到 NaI 溶液中,持续搅拌 4 h,水洗离心,将得到的 AgI 沉淀 40 °C 真空干燥 48 h,样品避光密封保存。

1.3 复合催化剂的表征

采用日本电子 JEOL JSM-7800F 型热场发射扫描电子显微镜 (SEM) 对样品的表面形貌进行表征,电压 10 kV,工作距离 10 cm。

采用美国 FEI 公司的 Tecnai G² 20 S-TWIN 透射电子显微镜 (TEM) 对样品的颗粒粒径进行观察,加速电压 200 kV。

采用日本电子 JEOL JEM-3010 高分辨透射电子显微镜 (HRTEM) 对样品的晶格条纹进行观察,工作时加速电压 300 kV。

采用日本理学 UVI 型 X-射线衍射仪 (XRD) 对催化剂样品的物相和晶型结构进行分析。工作时采用 Cu 靶 ($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$),管电压和管电流分别为 40 kV 和 40 mA,扫描范围 20° ~ 90°。

采用美国 ThermoFisher 的 ESCALAB 250 X-射线电子能谱 (XPS) 对样品的元素组成和化学价态进行分析。工作时使用 Al K α 辐射,真空度 2×10^{-9} Pa。

1.4 光催化性能测试

使用罗丹明 B 模拟有机污染物,通过测定光降解前后 RhB 在溶液中的浓度来计算光催化剂的降解效率。具体实验过程如下:高压氙灯作为照射光源悬挂于暗箱顶部,与反应液面距离约为 15 cm,称取 100 mg 催化剂分散于 100 mL RhB 溶液 (10 mg/L) 中,通过磁力搅拌使其分散均匀;在光催化活性测定实验开始前需要进行 30 min 暗反应,使催化剂表面与 RhB 达到吸附平衡;间隔 5 min 取样一次,将样品离心取上层清液,使用 752 型紫外-可见分光光度计 (山东鲁南瑞虹化工仪器有限公司) 测定 RhB 的浓度。

2 结果与讨论

2.1 复合催化剂的微观形貌

利用 SEM 和 TEM 对催化剂的形貌进行表征。如图 1(a) 所示,所制备的 TiO_2 纳米带呈细长条带状,形貌规整,表面光滑,宽度为 50 ~ 400 nm,长度在几个 μm 到十几个 μm 之间。图 1(b)、(c) 分别为所制备的 Ag_3PO_4 和 AgI 纳米颗粒,由图可知沉淀法制备的 Ag_3PO_4 颗粒呈圆形,粒径约为 100 nm,而沉淀法生成的 AgI 比 Ag_3PO_4 颗粒更大,粒径约 300 nm。图 1(d) ~ (f) 为 AgI 与 Ag_3PO_4 不同物质的量比复合催化剂的 SEM 图,从图中可以看出, AgI 与 Ag_3PO_4 复合后为圆形颗粒,均匀分布在 TiO_2 纳米

带上,且粒径明显小于纯的 Ag_3PO_4 和 AgI ;此外不同物质的量比的 $\text{AgI-Ag}_3\text{PO}_4$ 颗粒粒径没有发生明显变化,这是因为在制备过程中带有负电荷的 TiO_2 纳米带会将 Ag^+ 通过静电作用吸附在其表面, Ag_3PO_4 纳米颗粒会均匀生长在 TiO_2 纳米带上,随后加入的 NaI 溶液与负载在 TiO_2 纳米带上的 Ag_3PO_4 纳米颗粒发生离子交换反应,在 Ag_3PO_4 纳米颗粒表面直接形成更微小的 AgI 纳米颗粒,随着 NaI 溶液不断加入,最终会将 Ag_3PO_4 纳米颗粒完全变为 AgI 纳米颗粒。低倍下复合催化剂 I-3 的 TEM 图(图 1(g))表明 TiO_2 纳米带表面出现了清晰的微孔结构,这是其在煅烧过程中脱水所致。与纯的 Ag_3PO_4 和 AgI 相比,图 1(g) 中负载在 TiO_2 纳米带

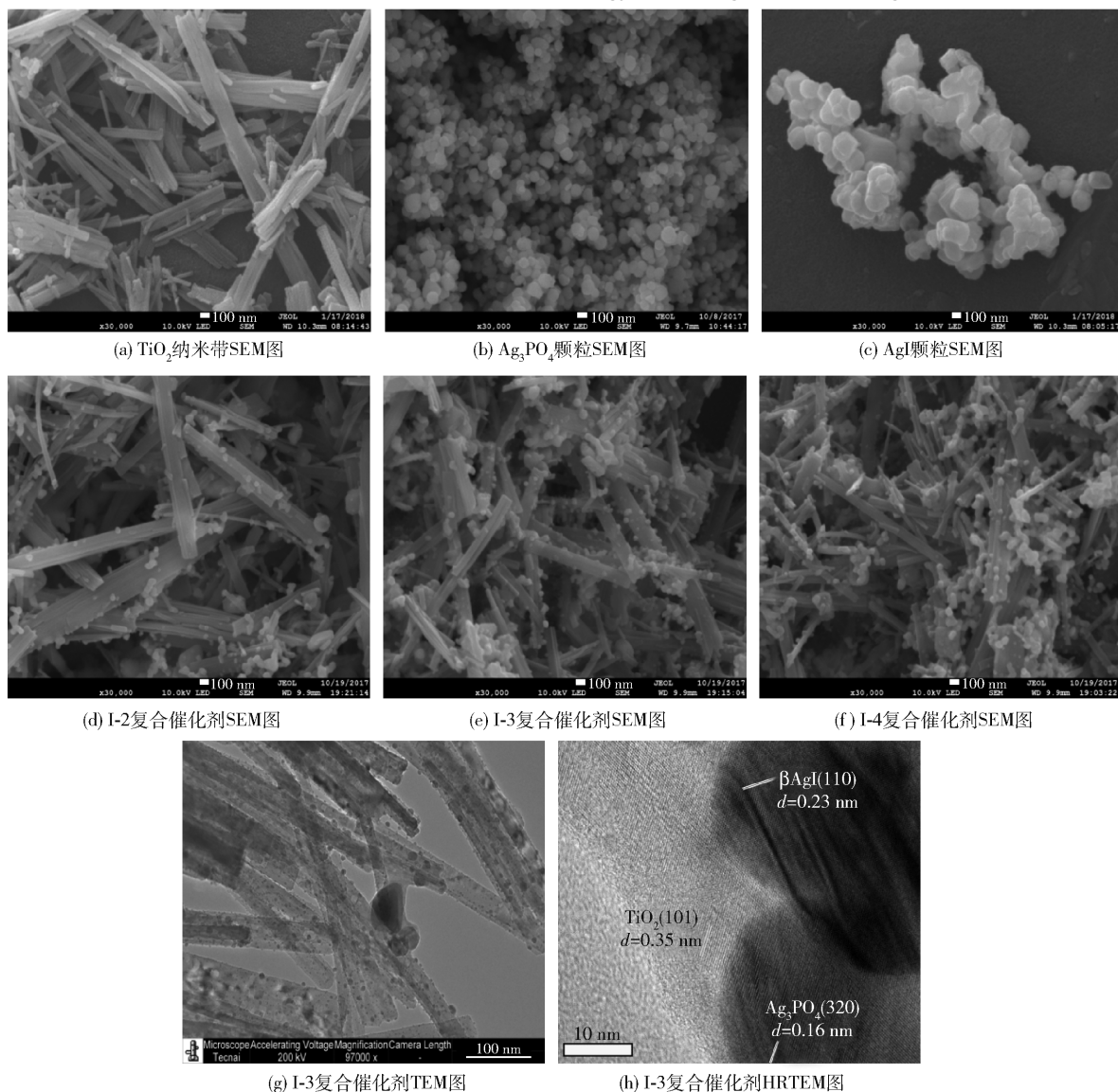


图 1 TiO_2 、 Ag_3PO_4 、 AgI 和不同物质的量比的 $\text{AgI-Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ 的 SEM、TEM 及 HRTEM 图

Fig. 1 SEM, TEM and HRTEM images of TiO_2 , Ag_3PO_4 , AgI and $\text{AgI-Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ with different molar ratios

上 AgI-Ag₃PO₄ 颗粒大小均匀,这与 SEM 结果相符。图 1(h) 为 I-3 的 HRTEM 图,图中清晰的晶格条纹表明复合催化剂结晶度良好,其中 $d = 0.35\text{ nm}$ 对应锐钛矿相 TiO₂ 的(101)晶面间距; $d = 0.23\text{ nm}$ 与六方晶相 AgI 的(110)晶面间距相符; $d = 0.16\text{ nm}$ 对应 Ag₃PO₄ 立方晶相(320)的晶面间距。以上结果表明 AgI-Ag₃PO₄/TiO₂ 制备成功。

2.2 催化剂的晶体结构

不同催化剂的 XRD 图如图 2 所示。TiO₂ 纳米带在 $2\theta = 25.1^\circ$ 、 37.8° 、 48.2° 、 54.1° 位置有峰,对应晶面为(101)、(004)、(200)、(105),为经典的锐钛矿相(JCPDS NO. 99-0008)。而 Ag₃PO₄ 在 20.9° 、 29.9° 、 33.5° 、 36.6° 、 47.8° 处出现衍射峰,分别对应其(110)、(200)、(210)、(211)、(310)晶面,说明为立方晶相 Ag₃PO₄(JCPDS NO. 06-0505)。通过沉淀法制备的 AgI 衍射峰在 22.4° 、 23.8° 、 39.2° 、 46.4° 处,分别对应晶面(100)、(002)、(110)、(112),为六方晶相的 β -AgI(JCPDS NO. 09-0374)。在不同物质的量比的 AgI-Ag₃PO₄/TiO₂ 复合催化剂中,随着 AgI 含量的增加,其衍射峰强度逐渐增大,而 Ag₃PO₄ 衍射峰的强度逐渐减小。这可能是由于在离子交换过程中随着 I 离子浓度增加,在 Ag₃PO₄ 表面生成的 AgI 颗粒也随之增多,使衍射峰升高,说明离子交换法可以将 AgI 颗粒有效地负载在 Ag₃PO₄ 表面。从图中还可以看出复合催化剂中 AgI 与沉淀法制备的 AgI 相比峰强发生变化,有研究表明这是 AgI 不同的生长环境导致的^[11]。而在复合催化剂中 TiO₂ 衍射峰的减弱则是被较强的 Ag₃PO₄ 衍射峰掩盖所致。

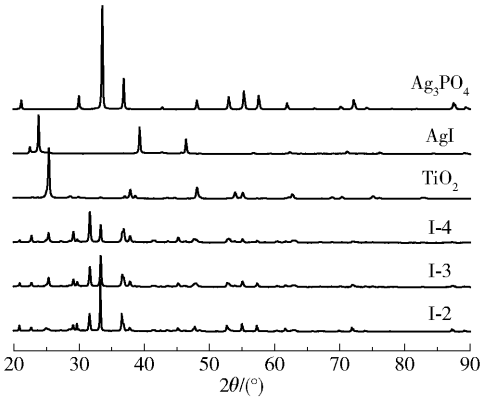


图 2 不同催化剂的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of different photocatalysts

2.3 I-3 的元素组成和化学价态

利用 XPS 对 I-3 的表面元素组成和化学价态作

进一步研究。图 3(a) 为 I-3 的总谱图,如图所示出现了 Ti 2p、P 2p、Ag 3d、I 3d、O 1s、C 1s 的峰,表明复合催化剂存在 Ti、P、Ag、I、O 和 C 元素,其中 C 元素的出现主要来源于探头自带的 C。对催化剂 Ti 2p 高分辨图(图 3(b))进行分析发现 Ti 2p_{1/2} 和 Ti 2p_{3/2} 的结合能分别为 464.5 eV 和 458.9 eV,这与标准谱中的 463.6 eV 和 457.9 eV 相差约 1 eV,结合能向高能区域偏移,这是因为 TiO₂ 中 Ti 原子的化学键发生了变化,TiO₂ 表面的 Ti⁴⁺ 原子被 P⁵⁺ 取代,使 Ti—O 中的电子远离 Ti 原子,从而使 Ti 2p 结合能增加。通过图 3(c) 对 P 2p 进行分析,P 元素在 132.7 eV 处出现了峰值,归属于 +5 价态的 P 的特征峰,来源于 PO₄³⁻。图 3(d) 中 I 3d 谱的峰值由 631.1 eV 和 619.6 eV 两个峰组成。对 O 1s 进行高斯分峰分析(图 3(e)),拟合出 3 个峰,结合能分别位于 529.9 eV、530.3 eV 和 532.5 eV。其中 529.9 eV 的峰归属于 Ti—O 键,530.3 eV 处峰的结合能属于 P—O 键,而 532.5 eV 结合能可能来源于 TiO₂ 表面的 OH⁻^[12]。图 3(f) 显示了光催化剂的 Ag 3d 谱拟合成的两个峰,Ag 3d_{3/2} 和 Ag 3d_{5/2} 峰值分别在 374.1 eV 和 368.1 eV,证明复合催化剂中没有银单质产生,Ag 元素以 +1 价形式存在。XPS 的分析结果进一步证实了 AgI-Ag₃PO₄ 与 TiO₂ 复合成功。

2.4 光催化效果分析

图 4(a) 为 TiO₂ 纳米带、Ag₃PO₄、AgI、I-2、I-3、I-4 不同催化剂降解 RhB 的降解曲线图。由图可知,经 30 min 暗反应,样品均达到吸附-解吸平衡,其中 TiO₂ 纳米带吸附率超过了实验中其他对比催化剂,这主要归功于 TiO₂ 纳米带表面的微孔结构。在降解过程中,污染物需要被吸附在光催化剂表面,TiO₂ 纳米带的特殊结构有利于复合催化剂光催化性能的最大发挥。动力学研究表明,RhB 光催化降解符合一级反应动力学过程,即

$$-\ln(c/c_0) = kt$$

式中, c_0 为初始 RhB 浓度, c 为光照时间 t 时剩余的 RhB 浓度, k 为速率常数。通过对数据进行线性拟合可得到其速率常数,经计算可知催化剂的速率常数为 $k_{I-3} (0.137\text{ min}^{-1}) > k_{I-4} (0.123\text{ min}^{-1}) > k_{I-2} (0.045\text{ min}^{-1}) > k_{Ag_3PO_4} (0.025\text{ min}^{-1}) > k_{AgI} (0.013\text{ min}^{-1}) > k_{TiO_2} (0.005\text{ min}^{-1})$,表明复合催化剂 I-3 具有最优的催化活性。从图 4(a) 中也可以看出 TiO₂ 纳米带在可见光区域基本没有催化活性,这与

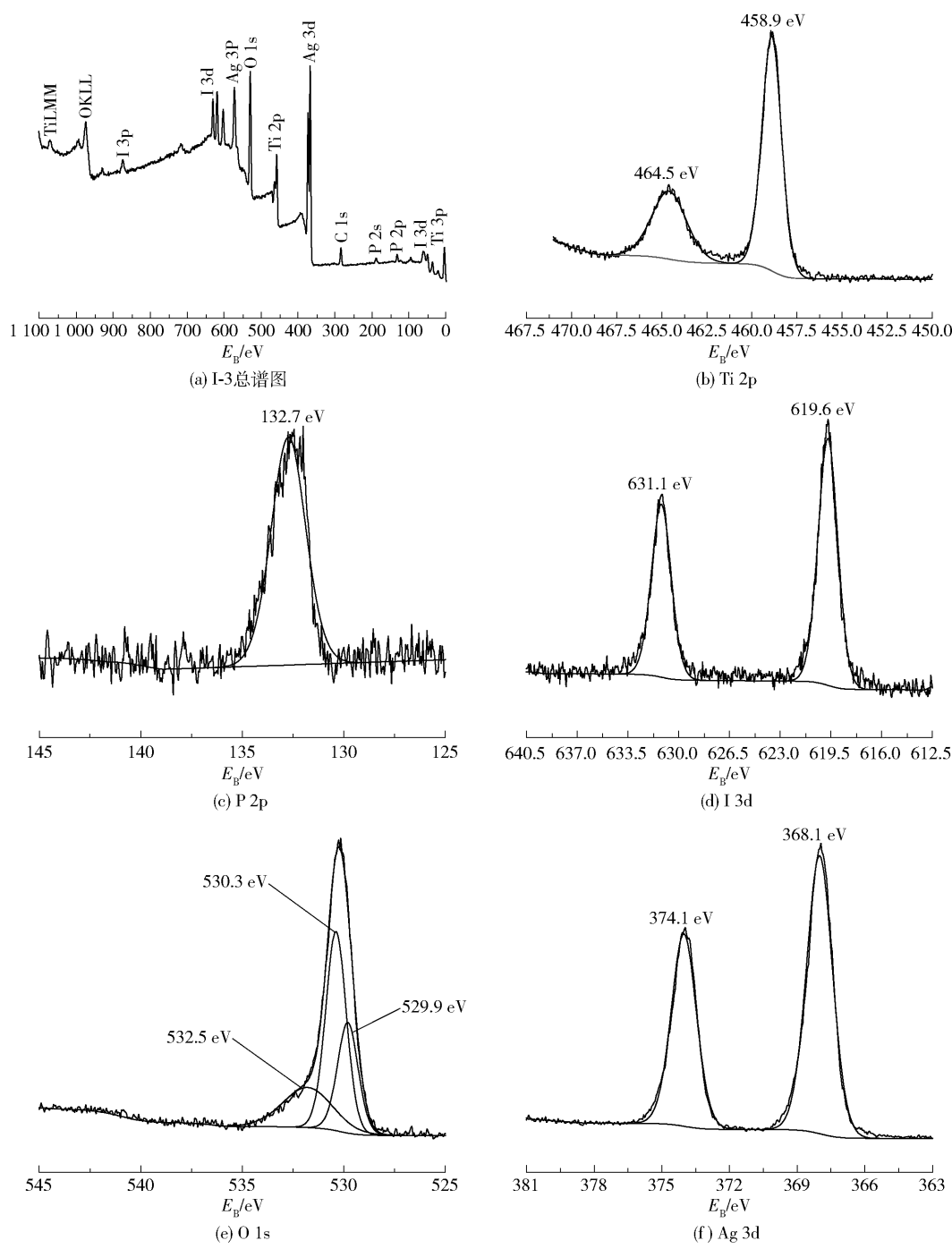


图3 复合催化剂 I-3 的 XPS 图谱

Fig. 3 XPS spectra of I-3 photocatalysts

前人研究结果是一致的^[13]。同时 AgI-Ag₃PO₄/TiO₂ 纳米带系列催化剂表现出了良好的催化效果,说明在可见光区域内起主要催化作用的是 AgI-Ag₃PO₄ 复合材料,AgI 负载在 Ag₃PO₄ 表面可以有效抑制 Ag₃PO₄ 的光腐蚀作用,同时 AgI 与 Ag₃PO₄ 紧密接触使得光生载流子有效传输,从而达到电子-空穴分离的效果。从图 4(b)可知,随着 AgI 负载量的增大,复合催化剂的催化效率先呈现出上升的趋势;当

AgI 与 Ag₃PO₄ 物质的量比达到 3:5 时催化效果最佳,在 30 min 时降解率可以达到 98.7%,但随着 AgI 含量进一步增加到 4:5 时,复合催化剂活性开始下降。这主要是由于在复合催化剂中,当 AgI 含量过多时,大量的 AgI 纳米颗粒沉积在 Ag₃PO₄ 表面,降低了对可见光的利用,阻碍了 Ag₃PO₄ 与罗丹明 B 的接触,导致催化活性降低。由此可知,AgI 与 Ag₃PO₄ 物质的量比为 3:5 时复合催化剂 AgI-

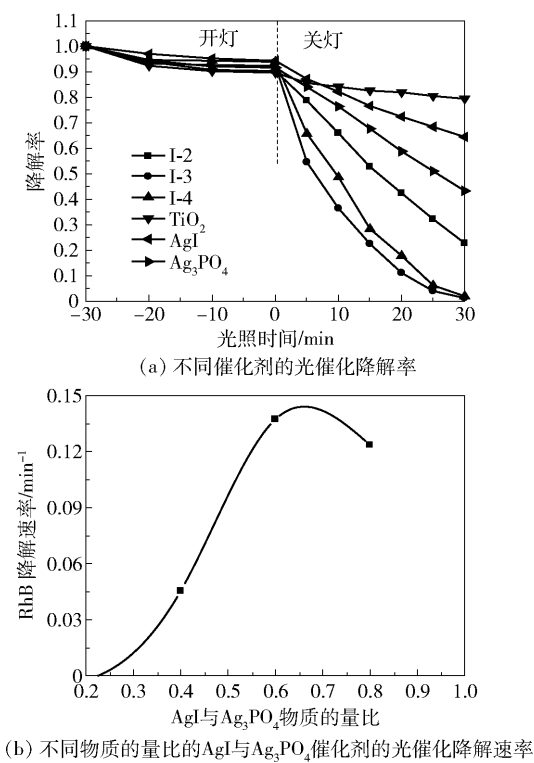


图 4 不同催化剂降解罗丹明 B 的光催化降解率和不同物质的量比的 AgI 与 Ag₃PO₄ 降解罗丹明 B 的降解速率

Fig. 4 Photocatalytic activities of different photocatalysts for the degradation of RhB and degradation ratio of rhodamine B with different molar ratios of AgI and Ag₃PO₄

Ag₃PO₄/TiO₂ 的催化活性最佳。

在实际应用中,除了光催化活性,稳定性对于催化剂来说也是至关重要的。为了研究复合催化剂的稳定性,本文实验中回收了 I-3 催化剂,在相同实验条件下进行 5 次光催化降解 RhB 实验,通过测定 RhB 的浓度评价其稳定性。如图 5(a) 所示,在 5 次连续实验中,随着使用次数的增加,光催化剂的活性有微弱的下降,这可能是由于催化剂的部分表面被 RhB 吸附造成的。尽管如此,经过 30 min 的 5 次重复实验后,光催化剂降解率仍可以达到 85.8%,与第一次降解相比下降了 13.1%,表明在多次使用后催化剂仍具有良好的催化效果。为了进一步验证样品的稳定性,用 X-射线衍射仪对 5 次循环使用前后的催化剂进行了晶体结构表征,结果如图 5(b) 所示,复合催化剂 I-3 使用前后没有多余的衍射峰出现,表明没有新的物质产生,此结果进一步验证了复合催化剂 AgI-Ag₃PO₄/TiO₂ 结构的稳定。

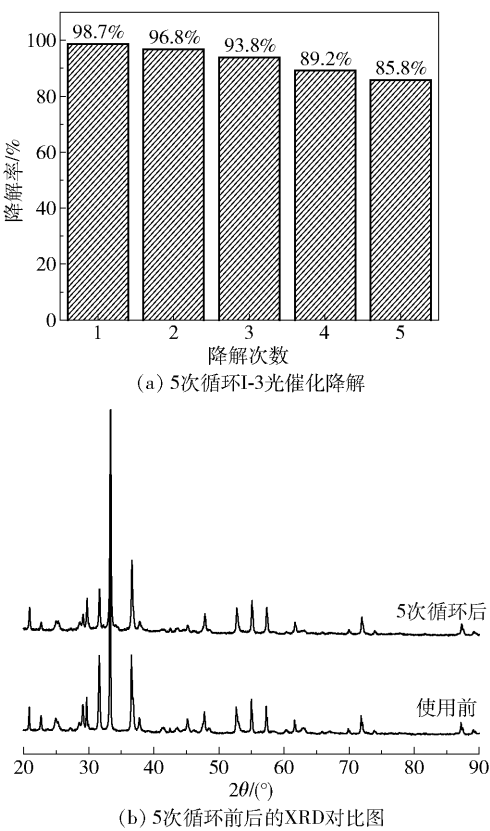


图 5 I-3 复合催化剂 5 次循环的光催化降解率和循环前后的 XRD 对比图

Fig. 5 Cycling runs of I-3 for the degradation of RhB and XRD patterns of I-3 before and after cycling

2.5 AgI-Ag₃PO₄/TiO₂ 的光催化机理

如图 6 可知,在可见光的照射下 AgI 和 Ag₃PO₄ 各自的导带和价带均被激发出电子和空穴,由于 AgI 导带位置比 Ag₃PO₄ 更低,AgI 中的光生电子可

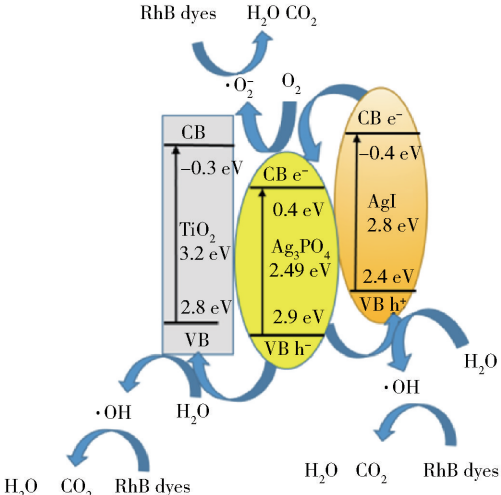


图 6 AgI-Ag₃PO₄/TiO₂ 光催化机理图

Fig. 6 The photocatalytic mechanism for AgI-Ag₃PO₄/TiO₂

以很容易地转移到 Ag_3PO_4 的导带上,而 Ag_3PO_4 价带位置比 TiO_2 和 AgI 的更高,所以光生空穴会传至 TiO_2 、 AgI 的价带上,有效抑制了光生电子和空穴在半导体表面复合。转移到 Ag_3PO_4 表面的光生电子与环境中的氧分子反应生成超氧负离子自由基,进一步降解有机污染物;而光生空穴转移至 AgI 和 TiO_2 表面,与环境中的水分子发生反应生成强氧化剂羟基自由基,羟基自由基再将 RhB 氧化分解成水和二氧化碳^[14-15]。因此 $\text{AgI-Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ 复合催化剂可以有效促进电子与空穴的分离,从而提高催化效率。

3 结论

(1)以锐钛矿的 TiO_2 纳米带作为载体,通过沉淀法和离子交换法可制备出具有高效催化活性的复合催化剂 $\text{AgI-Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ 。在复合催化剂中, $\text{AgI-Ag}_3\text{PO}_4$ 复合纳米颗粒均匀负载在纳米带表面,与纯的 Ag_3PO_4 和 AgI 纳米颗粒相比,负载在 TiO_2 纳米带上 $\text{AgI-Ag}_3\text{PO}_4$ 纳米颗粒粒径均一,表明 TiO_2 纳米带可有效控制 $\text{AgI-Ag}_3\text{PO}_4$ 复合纳米颗粒的粒径尺寸; $\text{AgI-Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ 中 Ag 元素以 +1 价态存在于催化剂中,没有 Ag 单质析出,表明复合催化剂结构稳定。

(2) TiO_2 纳米带的大比表面积在暗反应时表现出强吸附作用;当 AgI 与 Ag_3PO_4 物质的量比为 3:5 时复合催化剂效果最佳,30 min 内对罗丹明 B 的降解率达到 98.7%。经 5 次循环测试后,复合催化剂 I-3 对罗丹明 B 的降解率依然保持在 85% 左右,XRD 分析结果表明使用前后的催化剂未出现明显变化,说明该催化剂稳定性良好。

参考文献:

- [1] ZHOU W J, GAI L G, HU P G, et al. Phase transformation of TiO_2 nanobelts and TiO_2 (B)/anatase interface heterostructure nanobelts with enhanced photocatalytic activity[J]. *CrystEngComm*, 2011, 13(22): 6643-6649.
- [2] LIANG R, HU A M, LI W J, et al. Enhanced degradation of persistent pharmaceuticals found in wastewater treatment effluents using TiO_2 nanobelt photocatalysts[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2013, 15(10): 1990.
- [3] ZHOU Y L, ZHU Q, TIAN J, et al. TiO_2 nanobelt@ Co_9S_8 composites as promising anode materials for lithium and sodium ion batteries[J]. *Nanomaterials*, 2017, 7(9): 252-262.
- [4] JUNKAR I, KULKARNI M, DRAŠLER B, et al. Influence of various sterilization procedures on TiO_2 nanotubes used for biomedical devices[J]. *Bioelectrochemistry*, 2016, 109: 79-86.
- [5] YI Z G, YE J H, KIKUGAWA N, et al. An orthophosphate semiconductor with photooxidation properties under visible-light irradiation[J]. *Nature Materials*, 2010, 9(7): 559-564.
- [6] LI Y, WANG P F, HUANG C P, et al. Synthesis and photocatalytic activity of ultrafine Ag_3PO_4 nanoparticles on oxygen vacated TiO_2 [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 205: 489-497.
- [7] WANG P, LI Y R, LIU Z M, et al. In-situ deposition of Ag_3PO_4 on TiO_2 nanosheets dominated by (001) facets for enhanced photocatalytic activities and recyclability[J]. *Ceramics International*, 2017, 43(15): 11588-11595.
- [8] TANG G, JI L, LIANG W, et al. In situ ion exchange synthesis of stable $\text{AgBr/Ag}_3\text{PO}_4$ dumbbell-like heterojunction photocatalysts with enhanced visible light photocatalytic degradation[J]. *Materials Technology*, 2017, 32(12): 729-736.
- [9] ZHAO Y J, CAO J, LIN H L, et al. Facile assembling of $\text{AgI/Ag}_3\text{PO}_4$ via dissolution-precipitation mechanism and its excellent photocatalytic activity for contaminant removal[J]. *Materials Research Bulletin*, 2015, 62: 168-176.
- [10] CAI L, XU T, SHEN J Y, et al. Highly efficient photocatalytic treatment of mixed dyes wastewater via visible-light-driven $\text{AgI-Ag}_3\text{PO}_4/\text{MWCNTs}$ [J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2015, 37: 19-28.
- [11] LIN H L, CAO J, LUO B D, et al. Synthesis of novel Z-scheme AgI/Ag/AgBr composite with enhanced visible light photocatalytic activity[J]. *Catalysis Communications*, 2012, 21: 91-95.
- [12] KUO C Y, WU C H, WU J T, et al. Synthesis and characterization of a phosphorus-doped TiO_2 immobilized bed for the photodegradation of bisphenol A under UV and sunlight irradiation[J]. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 2015, 114(2): 753-766.
- [13] ASAHI R, MORIKAWA T, IRIE H, et al. Nitrogen-doped titanium dioxide as visible-light-sensitive photocatalyst: designs, developments, and prospects[J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114(19): 9824-9852.
- [14] 徐云兰, 钟登杰, 贾金平. 斜板液膜光电催化罗丹明 B 的降解机理初探[J]. *工业水处理*, 2013, 33

(5): 22–24.

XU Y L, ZHONG D J, JIA J P. Discussion on the degradation mechanism of Rhodamine B in the photoelectrocatalytic process using a slant-placed TiO₂/Ti anode thin-film reactor[J]. Industrial Water Treatment, 2013, 33

(5): 22–24. (in Chinese)

[15] HE Z, YANG S G, JU Y M, et al. Microwave photocatalytic degradation of Rhodamine B using TiO₂ supported on activated carbon: mechanism implication[J]. Journal of Environmental Sciences, 2009, 21(2): 268–272.

Preparation and photocatalytic activity of AgI-Ag₃ PO₄ /TiO₂ composite catalyst nanobelts

YAN Qi¹ HE YuGan² YONG XingYue¹ YANG JunJiao^{2*}

(1. College of Chemical Engineering; 2. Faculty of Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: A novel AgI-Ag₃PO₄/TiO₂ photocatalyst having excellent catalytic activity, has been successfully prepared by coprecipitation and ion exchange methods. The structure and optical properties of the AgI-Ag₃PO₄/TiO₂ material were characterized by scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The SEM and TEM results show that the material contains uniform TiO₂ nanobelts with a width range from 50 to 400 nm. Moreover, AgI and Ag₃PO₄ are well distributed on the surface of the TiO₂ nanobelts. XRD patterns indicate the preservation of the anatase characteristics of the titania support, together with the presence of hexagonal β-AgI crystals and cubic Ag₃PO₄ crystals. XPS results show no peak which can be attributed to Ag⁰, further confirming that the structure is stable. The photocatalytic efficiencies of as-prepared nanocomposites were evaluated using the degradation of Rhodamine B (RhB) as a probe reaction. The results showed that the AgI-Ag₃PO₄/TiO₂ heterostructure exhibit significantly better visible light photocatalytic activity than TiO₂, Ag₃PO₄, or AgI. AgI-Ag₃PO₄/TiO₂ showed the highest photocatalytic efficiency when the molar ratio of AgI to Ag₃PO₄ was 3:5. The degradation ratio of RhB catalyzed by AgI-Ag₃PO₄/TiO₂ reached 98.7% after 30 min of visible light irradiation, and the catalyst maintained high activity after repeated reuse.

Key words: TiO₂ nanobelts; Ag₃PO₄; AgI; photocatalysis

(责任编辑:吴万玲)