

沉积 Pt 对 Ag_2CO_3 纳米晶的物理化学性质和光催化性能影响

陈范云¹ 张萌迪¹ 马小帅¹ 李家德¹ 余长林^{*,1,2}

(¹ 江西理工大学冶金与化学工程学院, 赣州 341000)

(² 广东石油化工学院环境科学与工程学院, 茂名 525000)

摘要: 采用 NaBH_4 还原法合成了系列 Pt 沉积的 Ag_2CO_3 复合光催化剂。通过在可见光照射下降解甲基橙研究沉积不同含量的 Pt 对 Ag_2CO_3 光催化性能的影响。应用 X 射线粉末衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电镜(TEM)、光电子能谱(XPS)、傅立叶变换红外光谱(FT-IR)、光致发光光谱(PL)、紫外可见漫反射吸收光谱(DRS)、光电流(PC)和 N_2 物理吸附等研究了沉积 Pt 纳米颗粒对 Ag_2CO_3 纳米晶的物理化学性质的影响。结果表明, 沉积质量分数为 0.1%~0.5% 的 Pt, 可使 Ag_2CO_3 的活性提升 3 倍以上, 同时光催化剂的稳定性得到极大改善。Pt/ Ag_2CO_3 光催化性能大幅提升的主要原因是, 沉积少量的 Pt 可以增强 Ag_2CO_3 对可见光的吸收, 同时增大 Ag_2CO_3 的比表面积和表面羟基的数量; 另外, 沉积在 Ag_2CO_3 表面的 Pt 粒子可以承担电子俘获中心的作用, 使 Ag_2CO_3 中光激发产生的电子(e^-)有效地转移到 Pt 上, 加速光生电子-空穴对的分离速率, 产生更多的光催化活性自由基, 在提升光催化活性的同时, 减少 Ag_2CO_3 中的 Ag^+ 被光生电子(e^-)还原的几率, 增强 Ag_2CO_3 的抗光腐蚀能力。

关键词: Pt 沉积; Ag_2CO_3 ; 光催化活性; 稳定性; 光腐蚀

中图分类号: O643.36

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2019)06-1034-07

DOI: 10.11862/CJIC.2019.115

Influence of Pt Deposition on Physicochemical Property and Photocatalytic Performance of Ag_2CO_3 Crystals

CHEN Fan-Yun¹ ZHANG Meng-Di¹ MA Xiao-Shai¹ LI Jia-De¹ YU Chang-Lin^{*,1,2}

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

(² Faculty of Environmental Science and Engineering, Guangdong University of Petrochemical Technology, Maoming, Guangdong 525000, China)

Abstract: A series of Pt- Ag_2CO_3 composite photocatalysts were synthesized via NaBH_4 reduction method. Pt deposition effects on photocatalytic performance of Ag_2CO_3 were evaluated by photocatalytic degradation of methyl orange under visible light irradiation. The influence of Pt deposition on the physicochemical properties of Ag_2CO_3 crystal were investigated by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscope (TEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Fourier translation infrared spectroscopy (FT-IR), photoluminescence (PL) emission spectroscopy, and UV-Vis diffuse reflectance spectra (UV-Vis DRS), photocurrent (PC), and N_2 physical adsorption. The results show that deposition of 0.1%~0.5% (*w/w*) concentration of Pt brought about 3 times photocatalytic activity of the Ag_2CO_3 and the stability was largely promoted. The presence of Pt brings about the strong visible light absorption and the increase of surface area and amount of -OH groups. Besides, the presence of Pt deposited on Ag_2CO_3 can retard fast charge-pair recombination by serving as an electron sink to facilitate the separation of photogenerated electrons (e^-) and holes (h^+). Therefore, more e^- and h^+ are available for

收稿日期: 2019-01-11。收修改稿日期: 2019-03-21。

国家自然科学基金(No.21567008), 江西省 5511 科技创新人才计划(No.20165BCB18014), 江西省主要学科学术带头人(No.20172BCB22018)和广东省扬帆支持计划资助项目。

*通信联系人。E-mail: yuchanglinjx@163.com

production more radicals to decompose the organic dyes. The fast transfer rate of electrons can also reduce the photoreduction ($\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$) and increase the ability of Ag_2CO_3 to resist the photocorrosion.

Keywords: Pt deposition; Ag_2CO_3 ; photocatalytic activity; stability; photocorrosion

0 引言

半导体光催化技术在环境治理方面已引起广泛的重视^[1-7]。银基半导体由于具有合适的禁带宽度和明显的可见光响应能力,具有利用自然太阳光的发展前景,所以在光催化领域倍受青睐^[8-10]。 Ag_2CO_3 是银基半导体光催化剂的典型代表。但是,纯 Ag_2CO_3 的光化学稳定性较差,主要原因是 Ag_2CO_3 在光照下易发生光腐蚀,即光激发 Ag_2CO_3 导带中的电子(e^-),而 e^- 具有很强的还原性,使 Ag_2CO_3 晶体中的 Ag^+ 还原成银单质,失去半导体的性质。另外 Ag_2CO_3 的制备成本较高,弱的稳定性造成其循环使用困难,这样进一步增加了其使用成本。

贵金属的费米能级都比半导体的费米能级要低,光激发的电子可以从半导体的导带迁移到沉积在其表面的贵金属中,而空穴依然在半导体的价带,这个过程将极大地降低电子空穴对复合的几率,使得载流子能有效分离,有利于促进光催化反应的进行^[11]。同时,光生电子的快速转移,可以在一定程度上避免 Ag^+ 被还原成银单质,从而提升 Ag_2CO_3 的稳定性。目前已报道的贵金属沉积 Ag_2CO_3 主要有: $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{CO}_3$ ^[12],虽然沉积 Ag 能够提高 Ag_2CO_3 的稳定性,但是随着光照时间的增加,部分 Ag_2CO_3 会被电子还原成 Ag 单质,表面过量的 Ag 单质会阻碍可见光的照射。然而利用沉积 Pt 纳米粒子来提高 Ag_2CO_3 光催化性能的报道较少^[13]。

本文通过 NaBH_4 还原法将一定量的贵金属 Pt 纳米粒子沉积在 Ag_2CO_3 上,制备了系列 Pt/ Ag_2CO_3 复合光催化剂,以可见光光催化降解甲基橙为探针反应,研究了沉积不同含量的 Pt 对 Ag_2CO_3 的表面性能、光吸收、光生载流子迁移等物理化学性质及其光催化活性和稳定性的影响,发现微量 Pt 的存在可以较大幅度地提升 Ag_2CO_3 光催化性能。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

采用沉淀方法制备 Ag_2CO_3 纳米晶。将一定化学计量比的 Na_2CO_3 和 AgNO_3 分别溶解在 10 mL 去

离子水中,在 60 °C 水浴加热搅拌的条件下,将 Na_2CO_3 溶液逐滴地加入 AgNO_3 溶液中,直至产生浅黄色沉淀,继续搅拌 1 h,然后通过抽滤分离得到浅黄色固体物质,并用蒸馏水、无水乙醇各清洗 3 遍,置于 60 °C 烘箱中烘干 6 h,即得 Ag_2CO_3 纳米晶。

采用 NaBH_4 还原方法制备 Pt/ Ag_2CO_3 复合光催化剂。称取 0.49 g Ag_2CO_3 纳米晶超声分散于 10 mL 去离子水中,再将一定量的 H_2PtCl_6 溶液加入到分散液中,磁力搅拌 5 min 后,再继续加入微量的 NaBH_4 乙醇溶液,然后剧烈搅拌 20 min,随后将其抽滤,分别用乙醇和去离子水多次洗涤,置于恒温干燥箱中 60 °C 烘干 6 h 得到 Pt/ Ag_2CO_3 样品。Pt/ Ag_2CO_3 样品中 Pt 最终质量分数采用电感耦合等离子体光谱法(ICPS-1000, Shimadzu)进行测定。获得的样品分别表示为 Ag_2CO_3 、0.1% Pt- Ag_2CO_3 、0.5% Pt- Ag_2CO_3 、1% Pt- Ag_2CO_3 和 2% Pt- Ag_2CO_3 。

1.2 催化剂的表征

利用 Bruker D8 Advance 型 X 射线粉末衍射(XRD)仪分析样品的物相($\text{Cu K}\alpha$, $\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$, 工作电压 40 kV, 电流 40 mA, 扫描范围 10°~80°)。样品的 N_2 物理吸附在美国麦克公司的 ASAP2020 型物理吸附仪器测定(脱气温度 90 °C, 脱气时间 1 h),用 BET 法计算比表面积。分别采用日本日立(HITACHI)公司的 S-4800 型扫描电子显微镜(SEM)和荷兰 Philips CM-120 型透射电镜(TEM)测定光催化剂样品形貌和微观结构。Pt 的化学价态利用 Quantum 2000 型 X 射线光电子能谱(XPS)(荷兰飞利浦)分析获得。在岛津 2550 型 UV-Vis 光谱仪上测定样品的紫外-可见漫反射吸收光谱,以标准 BaSO_4 为参比,扫描范围为 200~700 nm。应用日本日立 F-4500 型的荧光光谱仪测定样品的光致发光光谱,扫描范围为 200~700 nm。采用 Nicolet 公司 Magna IR 750 型(USA)傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)进行红外测试,样品以 KBr 为底物做成压片。利用三电极电化学工作站(CHI-660E, China)测试光电流,使用 $0.1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{Na}_2\text{SO}_4$ 饱和溶液作为电解质溶液,300 W 氙灯作为光源,Ag/AgCl 电极和 Pt 电极分别用作参比电极和辅助电极。

1.3 光催化性能测试

把含 20 mg 甲基橙的 80 mL 的染料水溶液与 40 mg 的催化剂混合超声分散后,置于 350 W 氙灯(用滤光片过滤掉波长小于 420 nm 的光)下进行可见光催化降解,以测定样品的光催化活性。为使染料达到物理吸附平衡,在光照前,先将混合液放置在黑暗环境下搅拌 60 min。为保证反应过程的恒温条件,采用在反应器的玻璃器皿中通入循环冷凝水的方式维持温度(22 ℃)不变。反应过程中,每隔相同时间段对反应混合物进行取样、离心。利用染料分子的最佳吸收波长(460 nm)的吸收值来分析染料浓度的变化。利用公式: $D=1-(C/C_0)$, 来计算染料的降解率, 其中, C_0 为染料达到吸附平衡后的光催化反应的初始浓度, C 为 t 时刻染料的浓度。

2 结果与讨论

2.1 XRD 与 BET 比表面积分析

应用 XRD 分析光催化剂的结晶度。图 1 为纯 Ag_2CO_3 和 $\text{Pt-Ag}_2\text{CO}_3$ 样品的 XRD 图。由图 1 可知, Ag_2CO_3 样品在 $2\theta=18.5^\circ$ 、 20.5° 、 32.7° 、 33.7° 和 39.7° 出现十分尖锐的特征衍射峰, 分别对应于单斜晶系的 Ag_2CO_3 (PDF No.026-0339) 的 (020)、(110)、($\bar{1}01$)、(202)和($\bar{1}30$)晶面, 这些特征衍射峰的强度较强, 表明 Ag_2CO_3 具有良好的结晶性能。由图 1 还可看出, 负载了 Pt 之后, Ag_2CO_3 的特征峰没有发生明显的变化。同时由于沉积 Pt 的量太少, 图中并没有观察到 Pt 的特征衍射峰。

根据 Scherrer 公式: $D=K\lambda/(\beta\cos\theta)$ (系数 K 为 0.89; λ 为入射特征 X 射线波长; β 为半峰宽; θ 为

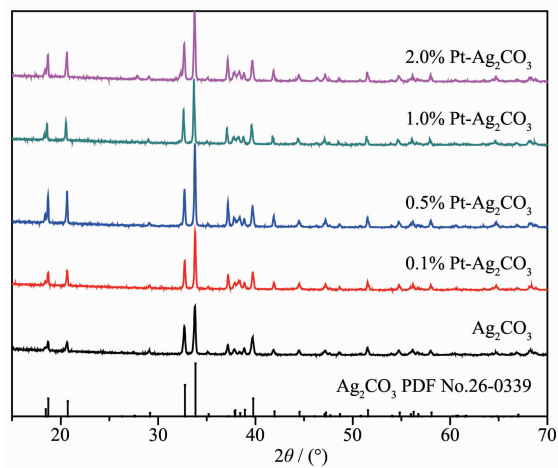


图 1 Ag_2CO_3 与 $\text{Pt-Ag}_2\text{CO}_3$ 样品的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of Ag_2CO_3 and $\text{Pt-Ag}_2\text{CO}_3$ samples

Bragg 衍射角), 选取样品中最强的特征衍射峰(202)晶面进行平均晶粒尺寸的计算。计算获得各样品的平均粒径列于表 1。由表 1 可知, Ag_2CO_3 的平均晶粒尺寸为 ~ 100 nm。表 1 同时给出利用 N_2 物理吸附测得的 BET 比表面积。由表 1 可见, Ag_2CO_3 的比表面积可以忽略, 但是沉积 Pt 后, 样品的比表面积略有增大, 主要是由于沉积的 Pt 粒子在 Ag_2CO_3 表面的高度分散。

表 1 Ag_2CO_3 与 $\text{Pt-Ag}_2\text{CO}_3$ 的平均粒径与比表面积

Table 1 Average grain size and surface area of Ag_2CO_3 and $\text{Pt-Ag}_2\text{CO}_3$ samples

Sample	Grain size / nm	$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$
Ag_2CO_3	101.36	0
0.1% $\text{Pt-Ag}_2\text{CO}_3$	105.64	1
0.5% $\text{Pt-Ag}_2\text{CO}_3$	107.29	2
1.0% $\text{Pt-Ag}_2\text{CO}_3$	103.43	2
2.0% $\text{Pt-Ag}_2\text{CO}_3$	104.43	3

2.2 SEM 和 TEM 分析

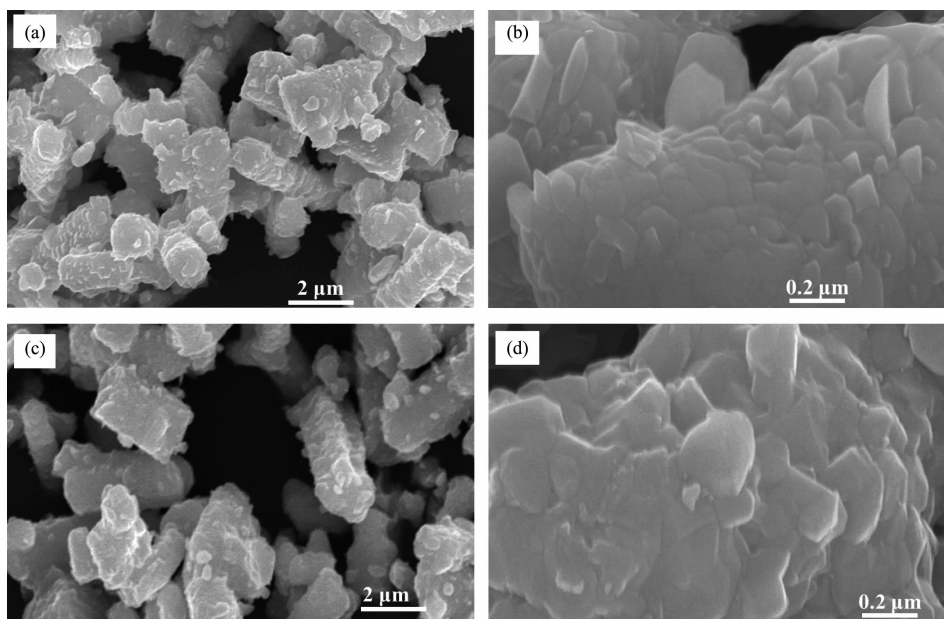
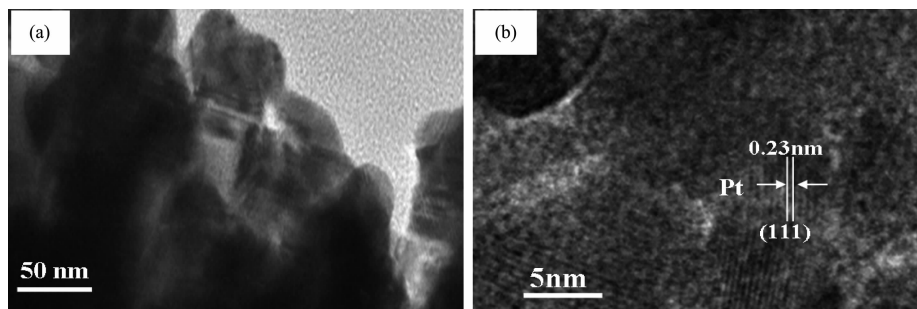
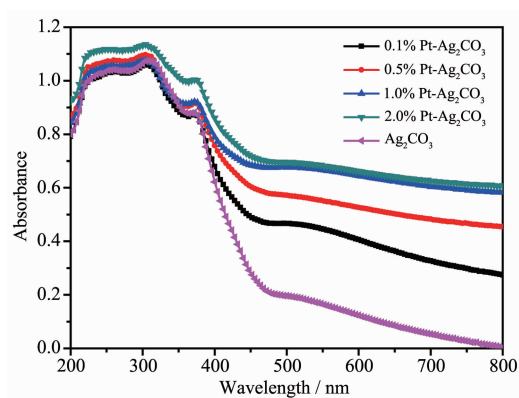
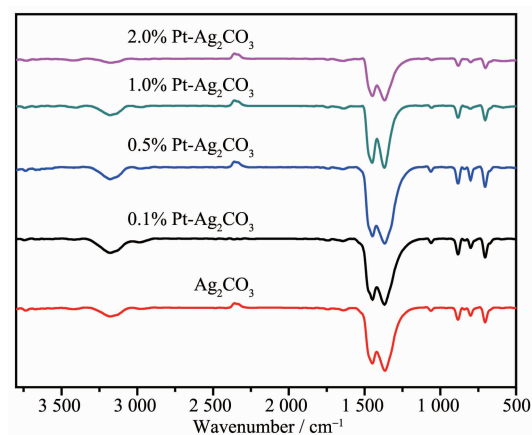
图 2 为纯 Ag_2CO_3 和 0.5% $\text{Pt-Ag}_2\text{CO}_3$ 的低放大和高放大倍数的扫描电镜照片。从图 2(a)和 2(c)的低放大倍数的 SEM 照片可见, Ag_2CO_3 整体形貌呈长方体状颗粒; 图 2(b)和图 2(d)的高放大倍数的扫描电镜照片表明, Ag_2CO_3 长方体状颗粒表面比较粗糙, 表面有大量形貌不规则的小颗粒。

图 3 为 0.5% $\text{Pt-Ag}_2\text{CO}_3$ 样品的 TEM 照片。在图 3 (a) 中可见 0.5% $\text{Pt-Ag}_2\text{CO}_3$ 由长方体状颗粒组成。图 3(b)为 0.5% $\text{Pt-Ag}_2\text{CO}_3$ 的高分辨透射电镜, 在该图中可以找到晶格间距为 0.23 nm 的晶面, 这个晶面对应于金属态 Pt 的 (111) 晶面, 证实了 Pt 纳米粒子的存在。

2.3 UV-Vis DRS 和 FT-IR 分析

通过紫外-可见漫反射吸收光谱 (UV-Vis DRS) 考察沉积 Pt 纳米粒子对 Ag_2CO_3 的光吸收性能的影响。由图 4 可见, 纯 Ag_2CO_3 在可见光区呈现较强的吸收, 其吸收边在 480 nm 左右。复合一定量的 Pt 纳米粒子以后, 样品在可见光区吸收能力进一步增强, 吸收边进一步红移, 且随着 Pt 含量的增加, 红移效果更加明显, Pt 纳米粒子沉积导致复合样品的可见光吸收能力显著增强的原因可能是由于 Pt 纳米粒子的表面等离子共振吸收所引起^[14-15]。

图 5 为 Ag_2CO_3 与 $\text{Pt-Ag}_2\text{CO}_3$ 样品的 FT-IR 谱图。所有样品在 $3\ 300\text{ cm}^{-1}$ 附近均有一个很宽的吸

图 2 Ag_2CO_3 与 0.5% $\text{Pt-Ag}_2\text{CO}_3$ 样品的低放大和高放大倍数的 SEM 照片Fig.2 Low and high magnified SEM images of Ag_2CO_3 and 0.5% $\text{Pt-Ag}_2\text{CO}_3$ samples图 3 0.5% $\text{Pt-Ag}_2\text{CO}_3$ 样品的低分辨和高分辨透射电镜照片Fig.3 Low and high resolution TEM images of 0.5% $\text{Pt-Ag}_2\text{CO}_3$ sample图 4 Ag_2CO_3 与 $\text{Pt-Ag}_2\text{CO}_3$ 样品的 UV-Vis DRS 图谱Fig.4 UV-Vis DRS spectra of Ag_2CO_3 and $\text{Pt-Ag}_2\text{CO}_3$ samples图 5 Ag_2CO_3 与 $\text{Pt-Ag}_2\text{CO}_3$ 样品的 FT-IR 图谱Fig.5 FT-IR spectra of Ag_2CO_3 and $\text{Pt-Ag}_2\text{CO}_3$ samples

收峰,为 Ag_2CO_3 表面羟基(-OH)的伸缩振动峰;在 1445 cm^{-1} 附近处一个弱的吸收峰,归为 Ag_2CO_3 表面物理吸附水分子(H-O-H)的弯曲振动峰。在

1375 、 879 、 791 cm^{-1} 附近出现的吸收峰为 CO_3^{2-} 的特征吸收峰。由该图可知,沉积 0.1% Pt 和 0.5% Pt 的样品的表面羟基特征伸缩振动峰更强更宽,说明光

催化剂的表面存在更多的羟基,但是随着 Pt 的继续增加,其特征伸缩振动峰则渐渐变弱。

2.4 XPS 分析

图 6(a)~(d)分别为 0.5% Pt- Ag_2CO_3 样品中 C1s、O1s、Pt4f 和 Ag3d 的高分辨 XPS 图,图 6(a)中的 C1s 可归属于 Ag_2CO_3 中的 C。在 O1s 的高分辨 XPS 谱可以清楚地看到一组肩峰,说明复合物中存在着 2 种化学状态的 O, 在结合能为 531.2 和 532.1 eV 处

的 2 个峰分别归于 Ag_2CO_3 中的晶格氧和 Ag_2CO_3 表面的羟基氧。图 6(c)的 Pt4f 高分辨谱图表明,结合能为 71.5 和 74.7 eV 处的 2 个峰分别归于 Pt 中的 $\text{Pt}4f_{7/2}$ 和 $\text{Pt}4f_{5/2}$ 。证实 Pt- Ag_2CO_3 中的铂为 0 价的金属 $\text{Pt}^{[6]}$ 。图 6(d)为 Ag3d 的高分辨 XPS 谱图,结合能位于 373.8 和 367.8 eV 的 2 个尖峰对应于 $\text{Ag}3d_{3/2}$ 和 $\text{Ag}3d_{5/2}$,表明 Ag 的化学价态为 +1。

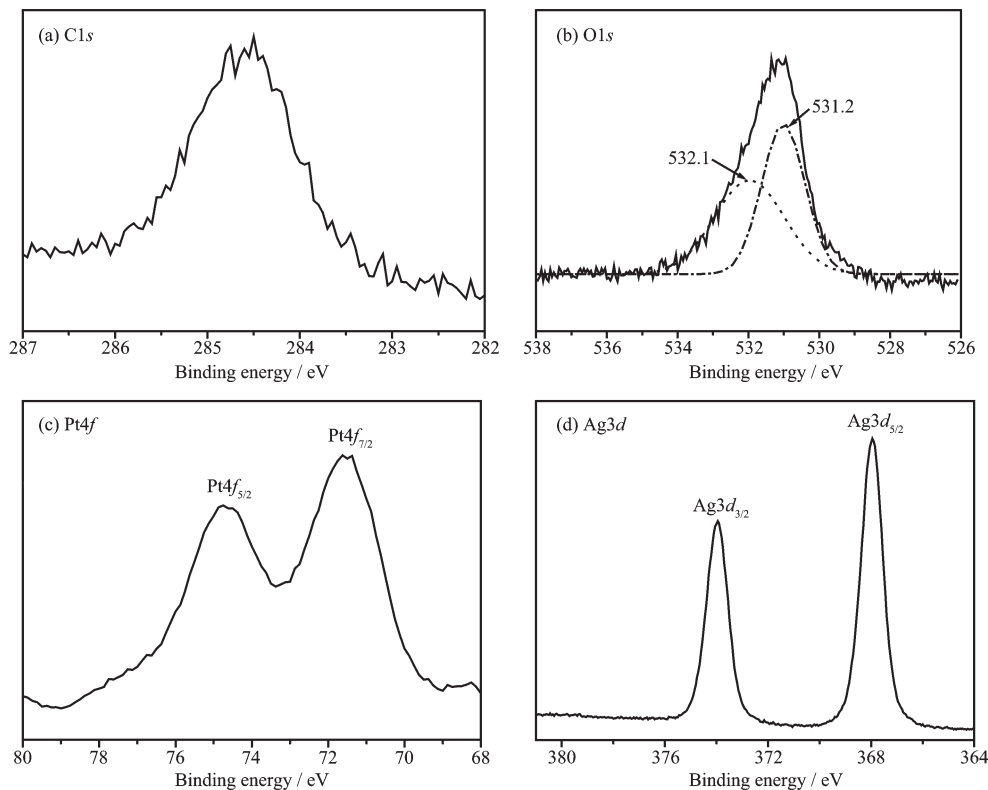


图 6 0.5% Pt- Ag_2CO_3 的高分辨 XPS 图谱

Fig.6 High resolution XPS spectra of 0.5% Pt- Ag_2CO_3

2.5 PL 和 PC 分析

光致发光谱(PL)常被应用于分析半导体中光生电子与空穴对复合情况。光生电子与空穴对分离效率越高,则由于光生电子与空穴复合的光致发光则越弱。图 7 为所制备样品的 PL 谱图。从该图中可见,在 450 nm 左右, Ag_2CO_3 和 Pt- Ag_2CO_3 有较强的发射峰。沉积 Pt 后,Pt- Ag_2CO_3 的 PL 峰的强度具有不同程度的减弱,其中 1.0% Pt- Ag_2CO_3 的 PL 峰最弱。Pt- Ag_2CO_3 光催化剂的 PL 谱图强度的减弱,表明样品中的光生电子与空穴复合减弱了。因此,将有更多的光生电子与空穴参与生成更多的羟基自由基($\cdot\text{OH}$)和超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)等光催化活性自由基,从而提高光催化反应的活性。

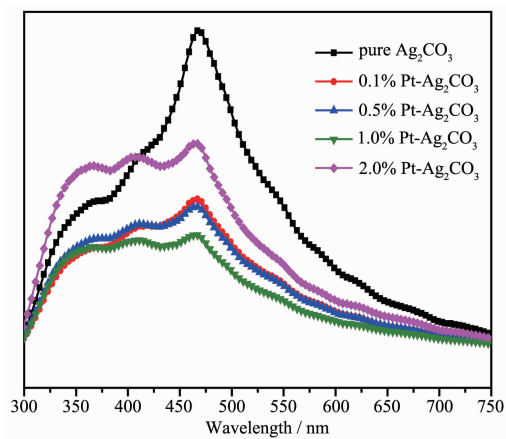


图 7 Ag_2CO_3 与 Pt- Ag_2CO_3 样品的 PL 谱图

Fig.7 PL spectra of Ag_2CO_3 and Pt- Ag_2CO_3

光生电子和空穴的分离情况还可以用光照下产生的光电流(PC)强弱进行分析,光电流响应强度越强,意味着半导体催化剂的光生电子转移效率越高^[7]。图8为 Ag_2CO_3 与 $\text{Pt-Ag}_2\text{CO}_3$ 在光照下的光响应图,可以发现沉积 Pt 后的 Ag_2CO_3 的光电流响应强度明显增强,表明 Pt 可以承担电子俘获中心的作用, Ag_2CO_3 在光激发后产生的电子有效转移到 Pt 上,极大地提高了光生电子转移的效率,使得光生电子空穴的复合量有所降低,这个结果与 PL 中的结果基本相似。

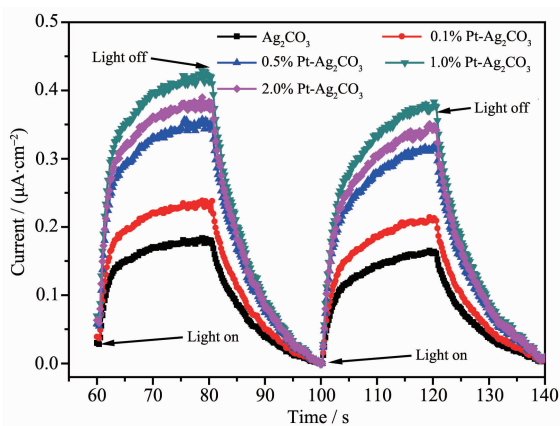


图8 Ag_2CO_3 与 $\text{Pt-Ag}_2\text{CO}_3$ 样品的光电流曲线

Fig.8 Photocurrent curves of Ag_2CO_3 and $\text{Pt-Ag}_2\text{CO}_3$ samples

2.6 光催化性能测试

图9(a)为50 min内,不同样品在可见光照射下降解染料甲基橙的进程图。从图9(a)可以发现,Pt的沉积使 Ag_2CO_3 光催化剂的活性有极大程度的提高,甲基橙降解率由30%提升到90%以上。其中甲

基橙在0.1% $\text{Pt-Ag}_2\text{CO}_3$ 和0.5% $\text{Pt-Ag}_2\text{CO}_3$ 的降解率达到~95%。 Ag_2CO_3 作为光催化剂的另一较大缺点是光照下容易发生光腐蚀,稳定性很差。因此,我们利用光催化剂在相同条件下的循环实验考察 Pt 对 Ag_2CO_3 的稳定性的影响,结果见图9(b)。图9(b)中甲基橙的降解率表明, Ag_2CO_3 在第2次反应中活性大幅降低,在第3次反应基本失去光催化活性;0.5% $\text{Pt-Ag}_2\text{CO}_3$ 则在循环反应中的稳定性大幅度提升,在第5次循环反应后甲基橙的降解率能够维持在56%,说明少量 Pt 的存在确实能较大程度地提升 Ag_2CO_3 的稳定性。

结合前面的各种表征结果,我们对 Pt 提升 Ag_2CO_3 光催化性能的原因讨论如下:比表面积(BET)测试表明,Pt 纳米粒子的存在使催化剂的比表面积仅略有增加,对光催化性能影响较小;红外(FT-IR)测试结果表明复合 Pt 后,催化剂具有更丰富的表面羟基,表面羟基的数量增加则有利于光生空穴(h^+)与羟基的反应,生成更多的羟基自由基($\cdot\text{OH}$),羟基自由基是有机染料降解的主要活性基团。荧光光谱(PL)和光电流测试(PC)的分析结果表明,Pt 提升 Ag_2CO_3 光催化性能另一重要原因是,沉积在 Ag_2CO_3 表面的 Pt 粒子可以承担电子俘获中心的作用,使 Ag_2CO_3 中光激发产生的电子有效转移到 Pt 上,极大加速光生电子-空穴对的分离速率,产生更多的活性自由基,提升光催化活性,同时减少 Ag_2CO_3 中的 Ag^+ 被光生电子(e^-)还原的几率,提升 Ag_2CO_3 抗光腐蚀性和稳定性。

为了进一步证实在 $\text{Pt-Ag}_2\text{CO}_3$ 体系参与染料降解的自由基,我们利用电子自旋共振(ESR)技术分析

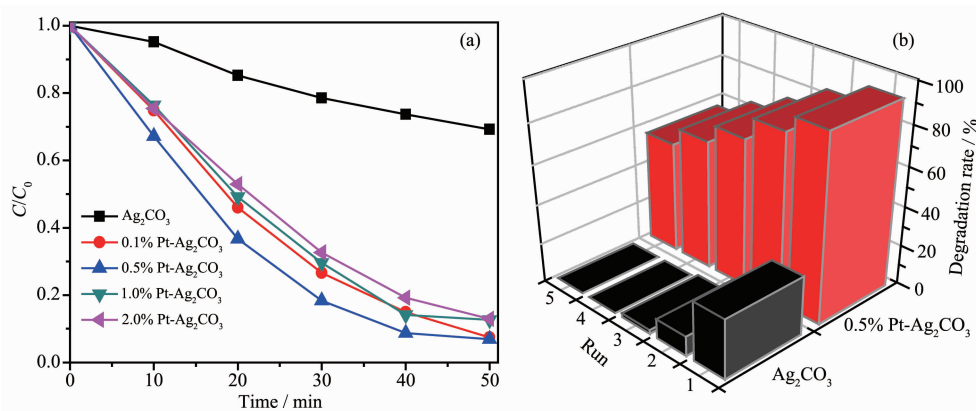


图9 沉积 Pt 对 Ag_2CO_3 光催化性能的影响: (a) 甲基橙在光照下浓度变化图; (b) Ag_2CO_3 与 0.5% $\text{Pt-Ag}_2\text{CO}_3$ 的稳定性比较

Fig.9 Effects of deposited Pt on the photocatalytic performance of Ag_2CO_3 : (a) Variation of methyl orange concentration under light irradiation; (b) Stability comparison of Ag_2CO_3 and 0.5% $\text{Pt-Ag}_2\text{CO}_3$ in recycling test

光照下 $\text{Pt-Ag}_2\text{CO}_3$ 产生的自由基的情况。选用 5,5-二甲基-1-吡咯啉 N -氧化物(DMPO)作为自由基的捕获试剂,测试结果见图 10。图 10 表明,在光照之前没有观察到 ESR 信号,表明没有 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 自由基产生。光照后,出现 $\text{DMPO}\cdot\text{O}_2^-$ 的微弱 ESR 信号,表明有少量 $\cdot\text{O}_2^-$ 自由基生成。此外,光照后观察到了非常明显的 $\text{DMPO}\cdot\text{OH}$ 信号。因此,在 $\text{Pt-Ag}_2\text{CO}_3$ 体系中,光催化降解反应的主要自由基是 $\cdot\text{OH}$,而 $\cdot\text{O}_2^-$ 自由基也参与了反应。

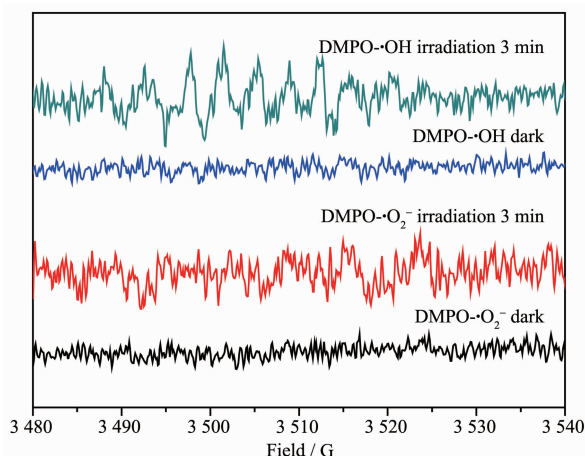


图 10 0.5% $\text{Pt-Ag}_2\text{CO}_3$ 中的 $\text{DMPO}\cdot\text{OH}$ 和 $\text{DMPO}\cdot\text{O}_2^-$ ESR 信号

Fig.10 ESR signals of $\text{DMPO}\cdot\text{OH}$ and $\text{DMPO}\cdot\text{O}_2^-$ of 0.5% $\text{Pt-Ag}_2\text{CO}_3$

3 结 论

通过 NaBH_4 还原法制备了 $\text{Pt-Ag}_2\text{CO}_3$ 复合光催化剂。研究结果表明沉积少量的 Pt 可以增强 Ag_2CO_3 对可见光的吸收,同时提升 Ag_2CO_3 的比表面积和表面羟基的数量。另外,沉积在 Ag_2CO_3 表面的 Pt 粒子可以承担电子俘获中心的作用,使 Ag_2CO_3 中光激发产生的电子有效转移到 Pt 上,极大加速光生电子-空穴对的分离速率,产生更多的活性自由基,提升光催化活性和稳定性。因此,贵金属沉积将是一条提升 Ag_2CO_3 光催化活性和稳定性的有效途径。

参考文献:

- [1] 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**(2):223-232
- [2] LI Yue-Jun(李跃军), CAO Tie-Ping(曹铁平), MEI Ze-Min(梅泽民), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2019**,**35**(1):82-88
- [3] Tian J, Wu Z, Liu Z, et al. *Chin. J. Catal.*, **2017**,**38**(11):1899-1908
- [4] HE Hong-Bo(何洪波), XUE Shuang-Shuang(薛霜霜), YU Chang-Lin(余长林), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2016**,**32**(4):625-632
- [5] LUAN Jing-Fei(栾景飞), TAN Wen-Cheng(谭文成). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2018**,**34**(11):1950-1965
- [6] LIU Ren-Yue(刘仁月), WU Zhen(吴榛), BAI Yu(白羽), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2017**,**33**(3): 519-527
- [7] Zeng D B, Yang K, Yu C L, et al. *Appl. Catal. B*, **2018**,**227**: 449-463
- [8] Jin L, Zhu G Q, Hojamberdiev M, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2014**,**53**:13718-13727
- [9] Bi Y P, Hu H Y, Ouyang S X, et al. *Chem. Commun.*, **2012**, **48**:3748-3750
- [10] Li J D, Fang W, Yu C L, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2015**,**358**: 46-56
- [11] Zhou X M, Liu G, Yu J G, et al. *J. Mater. Chem.*, **2012**,**22**: 21337-21354
- [12] Yu N, Dong R H, Liu J J, et al. *RSC Adv.*, **2016**,**6**:103938-103943
- [13] Yan T J, Zhang H W, Liu Y P, et al. *RSC Adv.*, **2014**,**4**: 37220-37320
- [14] Langhammer C, Yuan Z, Zori I, et al. *Nano Lett.*, **2006**,**6**: 833-838
- [15] Yu C L, Cao F F, Li G, et al. *Sep. Purif. Technol.*, **2013**, **120**:110-122
- [16] Fleisch T H, Zajac G W, Schreiner J O. *Appl. Surf. Sci.*, **1986**,**26**:488-497
- [17] Kwolek P, Pilarczyk K, Tokarski T, et al. *J. Mater. Chem. C*, **2015**,**3**(11):2614-2623