

Ag/K₄Nb₆O₁₇异质结催化剂的制备、光谱分析及光催化性能研究

张凤利¹, 曹彦宁², 应松¹, 陈熔¹, 张汉辉², 郑起^{2*}

1. 国家化学工业气体产品质量监督检验中心, 福建 福州 350025
2. 福州大学化肥催化剂国家工程研究中心, 福建 福州 350002

摘要 采用低温水热法成功制备了层状的 K₄Nb₆O₁₇ 半导体光催化材料。考虑到水热合成的 K₄Nb₆O₁₇ 表面多羟基(Nb—OH)和端氧(Nb=O, Nb—O⁻)的特点, 采用 Ag(en)₂⁺ 配合物前驱体法制备了高度均匀分散的 Ag/K₄Nb₆O₁₇ 异质结光催化剂, 光催化性能评价结果表明, 半导体 K₄Nb₆O₁₇ 表面负载极少量的 Ag, 其光催化降解甲基橙活性便得到大幅度提高, Ag 的最佳负载量为 0.5 at%。综合 XRD, FTIR, UV-Vis DRS, XRF 和 TEM 表征结果, 对 Ag/K₄Nb₆O₁₇ 异质结光催化剂的作用机制进行了较详细地阐述并获得如下结论: (1) K₄Nb₆O₁₇ 提供了降解有机染料分子的电子和空穴; (2) K₄Nb₆O₁₇ 纳米晶上 Ag 粒子作为光生电子接受器, 促进了金属-半导体界面上电荷的转移, 有效地分离了光生电子-空穴对, 提高了光催化活性。

关键词 FTIR; UV-Vis DRS; 异质结; Ag/K₄Nb₆O₁₇ 催化剂

中图分类号: O657.3 **文献标识码**: A **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2010)10-2636-05

引言

具有层状结构的 K₄Nb₆O₁₇ 半导体是一种新型高效光催化材料, 它与以 TiO₂ 为代表的体相型光催化剂相比, 具有可利用层状空间作为合适的反应点以控制逆反应, 提高反应速率的优势^[1, 2]。目前, K₄Nb₆O₁₇ 多经高温固相法制备, 有关其光催化研究多是探讨层间离子交换或层间插入改性后其光催化性能的变化^[3-5]。本文采用低温水热法制备 K₄Nb₆O₁₇, 通过红外光谱(FTIR)考察了其表面和层间存在的羟基和不同水物种, 并详细讨论了这些物种同 K₄Nb₆O₁₇ 光催化性能之间的关系。此外, 本文还改进贵金属沉积方法, 采用有机配合物前驱体法在 K₄Nb₆O₁₇ 表面均匀沉积高度分散的 Ag 纳米颗粒, 制备了系列 Ag/K₄Nb₆O₁₇ 异质结光催化剂。系统考察了不同 Ag 负载量对光催化降解甲基橙性能的影响。利用 XRD, TEM, UV-Vis DRS 等技术对系列催化剂的物相、微观结构、光吸收及贵金属物种等进行了分析, 详细讨论了上述特性跟催化剂光催化性能之间的关系, 并围绕改性后催化剂活性提高的事实, 探讨了 Ag/K₄Nb₆O₁₇ 异质结催化剂紫外光催化降解甲基橙的作用机理。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

K₄Nb₆O₁₇ 的制备: 将 0.81 g 的 KOH 溶解于 12 mL 的去离子水中, 加入 1.0 g 的 Nb₂O₅ 粉末, 混合物经连续搅拌 1 h 后, 置于 25 mL 内衬聚四氟乙烯的反应釜中, 在 200 °C 烘箱中反应 24 h, 然后自然冷却至室温, 离心分离得白色沉淀物, 将沉淀物反复洗涤数次, 最后在 70 °C 烘箱中干燥得最终白色产物, 研磨后备用。

Ag/K₄Nb₆O₁₇ 的制备: 由于有机配体的存在, 贵金属的配合物前驱体间很难聚集, 且一般配合物前驱体会带电荷, 因此溶液中配合物前驱体和载体间可通过分子间弱的相互作用进行自组装, 从而有序均匀地分布在载体表面。本文采用 Ag(en)₂⁺ (en=乙二胺) 配合物前驱体法在半导体 K₄Nb₆O₁₇ 上沉积 Ag 粒子, 具体制备步骤是: 将一定体积的 0.01 mol·L⁻¹ 的 AgNO₃ 溶液和 0.02 mol·L⁻¹ en 溶液混合均匀, 水浴 50 °C 下搅拌 2 h 后, 加入 0.5 g 的 K₄Nb₆O₁₇ 载体, 溶液继续置于 70 °C 水浴中搅拌挥发干后, 将固体粉末于 70 °C 干燥 10 h。将干燥后的样品用去离子水洗涤数次, 再经 70 °C 干燥得最终样品, 经研磨后备用。控制 AgNO₃ 和 en 的体积, 可制备不同金属负载量的 Ag/K₄Nb₆O₁₇ 样品。

收稿日期: 2009-10-26, 修订日期: 2010-01-28

基金项目: 国家自然科学基金项目(20771025)和福建省重大专项项目(2005H201-2)资助

作者简介: 张凤利, 女, 1981 年生, 国家化学工业气体产品质量监督检验中心工程师 e-mail: flizhang@hotmail.com

* 通讯联系人 e-mail: qizheng2005@gmail.com

1.2 催化剂表征

光催化活性测试: 光催化反应在自制光催化反应器中于室温下进行, 波长 254 nm, 4×4 W 的高压汞灯为光源。取 90 mL 5.0×10^{-5} mol \cdot L $^{-1}$ 的甲基橙溶液, 加入 30 mg 光催化剂, 超声 5 min, 使催化剂分散均匀; 然后搅拌 30 min, 使催化剂达到吸附平衡, 高压汞灯经 5 min 左右预热, 开始照射计时反应。每隔一定时间取样 5.0 mL, 经过滤分离去除催化剂, 所得的澄清液于 463 nm 下测定其吸光度值。

采用 Panalytic X'pert Pro 粉末衍射仪 (Co 靶) 测定样品的 XRD 谱。用 Perkin-Elmer Lambda 900 紫外-可见光谱仪记录样品的 UV-Vis DRS 谱, 扫描范围是 800~200 nm。红外光谱使用 Perkin-Elmer Spectrum 2000 FTIR 光谱仪。在室温下, 采用 KBr 压片, 进行常规测试, 扫描次数 32 次, 扫描范围为 400~4 000 cm^{-1} 。使用 Tecnai G2 F20 (200 kV) 高分辨透射电镜观察样品的表面。体相 Ag 含量在 PANalytical Axios Petro X 射线荧光元素分析仪上测定。

2 结果与讨论

2.1 XRD 物相分析

图 1 为 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 负载不同 Ag 含量的 $\text{Ag}/\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 的 XRD 谱图。图中所有衍射峰都与斜方相 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ (JCPDS 76-0977) 一致。均未观测到金属银的特征衍射峰, 这主要是银含量比较低, 如摩尔百分比最高的 5.0 at% Ag 换算为质量百分比也仅有约 0.57 Wt% (低于 XRD 检测限) 或是由于乙二胺配合物前驱体法获得的金属纳米粒子高度分散, 尺寸非常小造成的。此外还发现, 负载银后的 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 的各晶面衍射峰强度较空白样品都变弱, 这可能是金属的负载对 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 的结晶程度造成了一定的影响, 这同时也说明载体 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 和负载金属银之间存在着一定的相互作用。

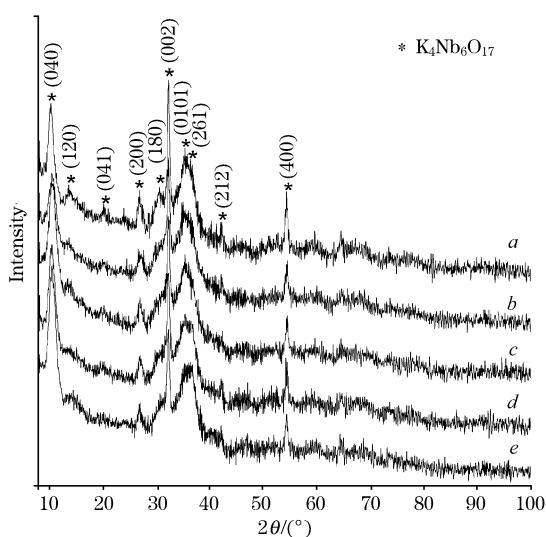


Fig. 1 XRD patterns of the as-synthesized samples

a: $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$; b: 0.5 at% Ag/ $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$; c: 1.0 at% Ag/ $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$; d: 3.0 at% Ag/ $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$; e: 5.0 at% Ag/ $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$

2.2 TEM 和 XRF

TEM 的观察结果直观地证明了由配合物前驱体法合成的 Ag 纳米颗粒粒径很小而且高度分散。如图 2 所示, $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 以片状晶体形态存在, 这些片状以层叠而成的等距平行线性排列。在 TEM 观察中, 很难分辨出 Ag 颗粒, 表明 Ag 纳米颗粒粒径很小且呈高度分散态存在。此结果与 XRD 表征结果相一致。为了证明银物种的存在, 利用 XRF 技术对样品进行了分析, 结果如表 1 所示, 样品中 Ag 含量与理论添加值基本相符, 这表明了 Ag 物种已成功地被负载在 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 上。

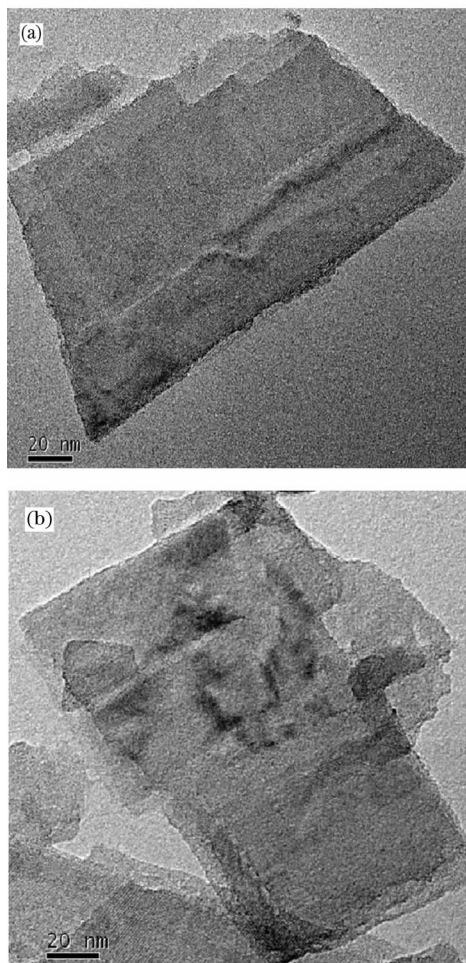


Fig. 2 TEM images of 5at% Ag/ $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ (a) and 0.5at% Ag/ $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ (b)

Table 1 Relative content of Ag in the as-synthesized samples determined by XRF

Sample	Ag content (atom %)
0.5at% Ag/ $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$	0.44
1.0at% Ag/ $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$	0.93
3.0at% Ag/ $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$	2.76
5.0at% Ag/ $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$	4.68

2.3 FTIR 光谱表征

$K_4Nb_6O_{17}$ 的红外光谱如图 3(a) 所示, 3 369 和 3 235 cm^{-1} 处出现的强而宽的谱带, 对应水和羟基中 O—H 的伸缩振动, H_2O 的弯曲振动带 δ_{H_2O} 在 1 635 cm^{-1} , OH 的摆动带 ρ_{OH} 在 854 cm^{-1} [6]; 895 cm^{-1} 处窄而强的谱带对应 Nb=O 的伸缩振动; 根据文献[7], 小而尖的 778 cm^{-1} 谱带可归属为 NbO 片表面 Nb—OH 和 Nb—O⁻ 的伸缩振动; 而 586 cm^{-1} 附近出现的强的谱带, 可归属为 NbO 片内 Nb— μ_2 —O 和 Nb— μ_3 —O 的伸缩振动。

采用乙二胺配合物前驱体法制备光催化剂过程中, 乙二胺的添加量是过量的, 烘干过程中部分乙二胺被金属离子氧化分解, 而其他附着在催化剂表面的则需要经过洗涤去除。如果所得样品中有乙二胺的存在, 由于它的强还原性可能会对光催化反应产生一些不确定的影响。因此, 我们借助红外光谱来鉴定反应过程中乙二胺是否被完全消除。图 3 谱图中 Ag/ $K_4Nb_6O_{17}$ 系列样品均未出现乙二胺分子的特征峰(即 N—H 的振动峰), 这表明在烘干和洗涤过程中, 乙二胺已被完全消除。

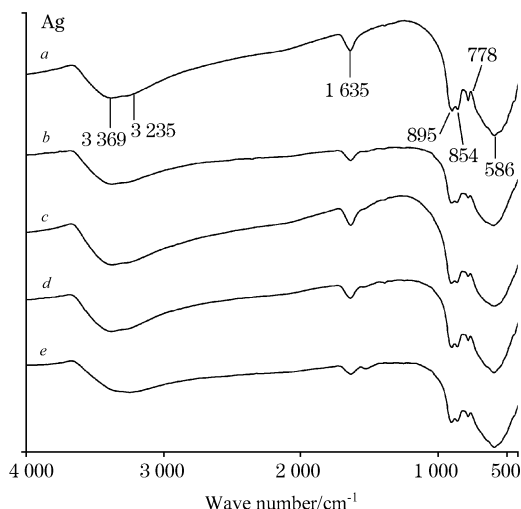


Fig. 3 IR spectra of the as-synthesized samples

a: $K_4Nb_6O_{17}$; b: 0.5 at% Ag/ $K_4Nb_6O_{17}$; c: 1.0 at% Ag/ $K_4Nb_6O_{17}$; d: 3.0 at% Ag/ $K_4Nb_6O_{17}$; e: 5.0 at% Ag/ $K_4Nb_6O_{17}$

2.4 UV-Vis 光谱表征

紫外可见漫反射光谱(UV-Vis DRS)是检测半导体光催化剂光谱特征的有效手段[8]。图 4 是乙二胺配合物前驱体法制备的 Ag/ $K_4Nb_6O_{17}$ 系列样品的紫外-可见固体漫反射图谱。由图可知, 纯 $K_4Nb_6O_{17}$ 在 325 nm 处有很强的吸收, 这对应于半导体 $K_4Nb_6O_{17}$ 的本征禁带宽度。银的表面修饰并未改变 $K_4Nb_6O_{17}$ 的吸收带边, 且随着银含量的增加, 样品的吸收带边基本没有发生变化。在可见光区也未发现单质银的 plasma 特征吸收峰, 这也主要是由银的负载量较低和银颗粒尺寸较小引起的。其中负载量太低是导致在可见光区未观察到其特征吸收峰的主要原因。

2.5 光催化活性

图 5 是乙二胺配合物前驱体法制备的 Ag/ $K_4Nb_6O_{17}$ 系

列样品的光催化降解甲基橙的活性图。从图中可以看出, 银的负载大幅度提高了 $K_4Nb_6O_{17}$ 的光催化性能。随着银负载量的增加, 光催化活性逐渐降低, 但均高于未负载银样品。负载量仅为 0.5 at% 的 Ag/ $K_4Nb_6O_{17}$ 样品催化活性最高, 其活性与商用催化剂(P25)相当。导致随 Ag 的负载量增加活性下降的原因是在负载的过程中随着片状 $K_4Nb_6O_{17}$ 表面贵金属配位阳离子的增加, 这些片可能会再利用表面的阳离子通过弱的超分子作用同临近的未被负载的片相结合, 从而引起了层与层的叠加现象发生。可推测, 由于片状的 $K_4Nb_6O_{17}$ 的叠加, 可利用的光催化反应场所减少, 将会降低其光催化性能, 其反应变化过程如图 6 所示。

2.6 Ag/ $K_4Nb_6O_{17}$ 异质结光催化剂的作用机制探讨

综合前面各种表征的结果, 对 Ag/ $K_4Nb_6O_{17}$ 异质结纳米催化剂的光催化机理推测如下: 当 Ag 和 $K_4Nb_6O_{17}$ 两种材料联结在一起时, 由于两者的功函数不同, Ag 的功函数低于 $K_4Nb_6O_{17}$ 的功函数, 电子会不断地从金属向半导体迁移, 一

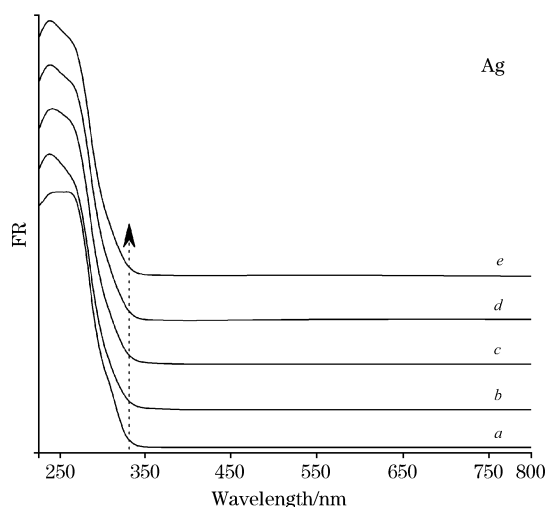


Fig. 4 Diffuse reflectance spectra of the as-synthesized samples

a: $K_4Nb_6O_{17}$; b: 0.5 at% Ag/ $K_4Nb_6O_{17}$; c: 1.0 at% Ag/ $K_4Nb_6O_{17}$; d: 3.0 at% Ag/ $K_4Nb_6O_{17}$; e: 5.0 at% Ag/ $K_4Nb_6O_{17}$

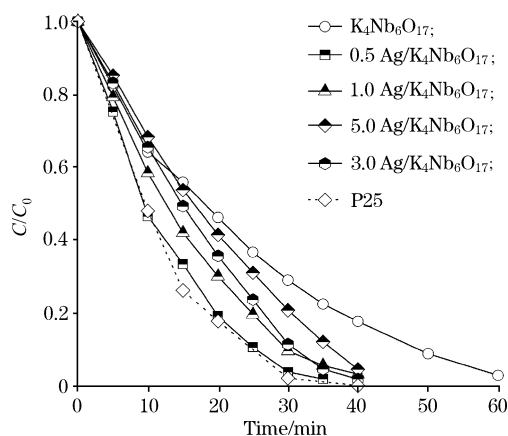


Fig. 5 Effect of Ag content on the photocatalytic performance of Ag/ $K_4Nb_6O_{17}$ toward MO degradation

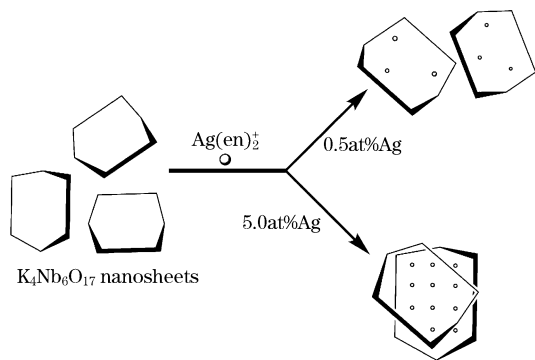


Fig. 6 Schematic diagram of $\text{Ag}(\text{en})_2^+$ depositing on $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$

直到二者的 Fermi 能级相等为止。在二者电接触之后形成的空间电荷层中, 金属表面将获得多余的正电荷, 而在半导体表面上则有多余的负电荷。于是, 空间电荷层中伴随着内建电场的出现, 进一步加速了 Ag 和 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 间的势能差。在内建电场的作用下, 光生电子-空穴对在异质结区被迅速分离, 向相反的方向移动。从而达到提高光催化剂活性和量子效率的目的。空穴(h^+)能够同吸附在催化剂表面的 OH^- 或 H_2O 发生作用生成 $\cdot\text{OH}^{[9]}$ 。 $\cdot\text{OH}$ 是一种活性很高的粒子, 能够无选择地氧化多种有机物并使之矿化, 通常认为是光催化反应体系中主要的氧化剂。光生电子也能够与 O_2 发生作用生成 $\text{HO}_2\cdot$ 和 O_2^- 等活性氧类^[10], 这些活性氧自由基也能

参与氧化还原反应。生成的自由基能将难降解的有机染料最终氧化为 CO_2 和 H_2O 和其他无机分子(见图 7)。

基于以上的讨论, 可以得出如下结论: (1) $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 提供了降解有机染料分子的电子和空穴; (2) $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 纳米晶上 Ag 粒子作为光生电子接受器, 促进了金属-半导体界面上电荷的转移, 有效地分离了光生电子-空穴对, 提高了光催化活性^[11-13]。

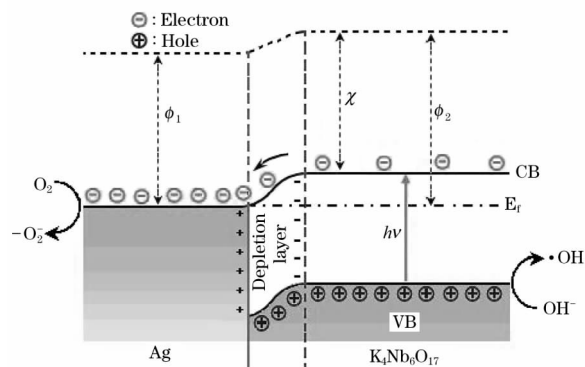


Fig. 7 Proposed band structure and photocatalytic mechanism of $\text{Ag}/\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ -based heterostructure nanocrystals under UV illumination; ϕ : work function, χ : electron affinity, vac: vacuum level, E_F : Fermi level, CB: conduction band, VB: valence band

参 考 文 献

- [1] Kobayashi Y, Hata H, Salama M, et al. Nano Letters, 2007, 7(7): 2142.
- [2] Hayashi H, Hakuta Y, Kurata Y. J. Mater. Chem., 2004, 14(13): 2046.
- [3] Domen K, Yoshimura J, Sekine T, et al. Catal. Lett., 1990, 4(4-6): 339.
- [4] Sayama K, Tanaka A, Domen K, et al. J. Catal., 1990, 124(2): 541.
- [5] Matos J, Laine J, Herrmann J M. Appl. Catal. B-Environ., 1998, 18(3-4): 281.
- [6] WEN Lu(闻 璐). Infrared Spectroscopy of Mineral(矿物红外光谱学). Chongqing: Chongqing University Press(重庆: 重庆大学出版社), 1989. 88.
- [7] Compton O C, Osterloh F E. J. Phys. Chem. C, 2009, 113(1): 479.
- [8] ZHANG Feng-li, ZHENG Yuan-hui, ZHAN Ying-ying, et al(张凤利, 郑远辉, 詹瑛瑛, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2009, 29(8): 2166.
- [9] Yatmaz H C, Akyol A. Ind. Eng. Chem. Res., 2004, 43(19): 6035.
- [10] Ryu J, Choi W. Environ. Sci. Technol., 2004, 38(10): 2928.
- [11] Zhang F L, Zheng Y H, Cao Y N, et al. J. Mater. Chem., 2009, 19(18): 2771.
- [12] Zheng Y H, Zheng L R, Zhan Y Y, et al. Inorg. Chem., 2007, 46(17): 6980.
- [13] Zheng Y H, Chen C Q, Zhan Y Y, et al. J. Phys. Chem. C, 2008, 112(29): 10773.

Synthesis, Spectral Analysis and Photocatalysis of Ag/K₄Nb₆O₁₇ Heterojunction Catalysts

ZHANG Feng-li¹, CAO Yan-ning², YING Song¹, CHEN Rong¹, ZHANG Han-hui², ZHENG Qi^{2*}

1. China National Chemical Industrial Gas Quality Supervision and Inspection Center, Fuzhou 350025, China

2. National Engineering Research Center of Chemical Fertilizer Catalyst at Fuzhou University, Fuzhou 350002, China

Abstract K₄Nb₆O₁₇ photocatalyst was successfully synthesized by low-temperature hydrothermal method with layer structure. Considering that a large number of hydroxyl (Nb—OH) and oxygen species (Nb=O , Nb—O⁻) exist on the surface of K₄Nb₆O₁₇ synthesized by hydrothermal method, Ag(en)₂⁺ precursors were employed to synthesize Ag/K₄Nb₆O₁₇ heterostructure photo-catalysts with highly dispersed Ag. Photocatalytic performance evaluation results show that the photodegradation rate of MO for K₄Nb₆O₁₇ was remarkably improved when a small amount of Ag was loaded. The best loading dose of Ag is 0.5 at%. Based on various characterizations results of XRD, FTIR, UV-Vis DRS, XRF and TEM, the photocatalytic mechanism of Ag/K₄Nb₆O₁₇ heterostructure catalysts was illuminated in detail and the conclusions were drawn as follows: (1) K₄Nb₆O₁₇ nanocrystals serve as electron and hole sources for degradation of an organic dye; (2) Ag nanoparticles on the surface of K₄Nb₆O₁₇ nanocrystals act as a sink for the electrons, promote interfacial charge-transfer kinetics between the metal and semiconductor, improve the separation of photogenerated electron-hole pairs, and thus enhance the photocatalytic activity of Ag/K₄Nb₆O₁₇ photocatalyst.

Keywords FTIR; UV-Vis DRS; Heterostructure; Ag/K₄Nb₆O₁₇ catalyst

(Received Oct. 26, 2009; accepted Jan. 28, 2010)

* Corresponding author