

Pd-AgNbO₃ 光催化剂的合成及其光催化活性研究

许 晖¹, 徐远国¹, 李华明¹, 吴向阳¹, 陈天宇¹, 万惠霖², 黄传敬²

(1. 江苏大学, 江苏 镇江 212013)

(2. 厦门大学 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005)

摘 要: 采用浸渍法制备Pd-AgNbO₃光催化剂, 并运用XRD、XPS、SEM-EDS和DRS等方法对光催化剂进行表征与分析。以亚甲基蓝染料(MB)为降解污染物, 考察Pd掺杂对AgNbO₃光催化活性的影响。结果表明, Pd引入后AgNbO₃的晶型结构及表面性质并未发生变化。DRS分析表明, Pd掺杂后光催化材料在可见光区的吸光度明显提高。光催化降解实验表明, 当Pd的掺杂量为0.8%(质量分数, 下同), 热处理温度为400 °C, 煅烧时间为3 h时, 光催化降解活性最高, MB降解率为92.2%。Pd-AgNbO₃光催化降解MB符合一级反应动力学特性。

关键词: Pd-AgNbO₃; 光催化; 亚甲基蓝

中图分类号: O643

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2012)12-2157-06

光催化氧化方法作为一种典型的高级氧化技术, 已经广泛应用于环境污染物的治理领域^[1]。利用光催化剂本身的性质吸收光能, 有效降解环境中的有机污染物, 并使其完全矿化, 实现深度降解, 是极具发展前景的绿色环保技术^[2]。近年来, Ag系列光催化材料由于其特殊性质引起了众多学者的关注^[3]。其中, AgNbO₃具有光解水活性已经被实验证实, 但其自身的结构和表面的缺陷, 使其光催化降解能力有限^[4,5]。提高AgNbO₃基体光催化剂活性的方法很多, 如通过调变其表面结构和晶体结构等。Arney等^[6]采用熔融盐法合成AgNbO₃光催化剂, 得到较小尺寸的AgNbO₃具有较高的光催化活性。通常情况下, 掺杂改性也是常用的方法, 经过改性后的AgNbO₃基系列材料具有较高的光催化活性。在NaNbO₃^[7]、SrTiO₃^[8]、La^[9]、Cu^[10]、Ni^[11]等修饰作用下, AgNbO₃基复合材料表现出较高的光催化活性。因此, 经修饰改性的AgNbO₃材料很可能具有明显的光催化降解效果。在TiO₂光催化体系中, 金属离子改性通常能够提高基体TiO₂材料的光催化活性^[12]。其中, Pd由于其特殊的催化性能, 受到众多学者的关注。在催化材料中加入适量的Pd能够提高其降解率和反应速率^[13]。Zhong^[14]将Pd负载于TiO₂表面, 结果表明Pd/TiO₂光催化剂性能明显提高。Sakthivel^[15]、Wu^[16]、Ge^[17]等研究表明, Pd的引

入能够极大的提升基体光催化材料的光催化活性。因此, Pd是一种良好的助剂, 能够提高体系的光催化反应效率。

本实验通过浸渍法将Pd引入到AgNbO₃基体中, 运用XRD、XPS、SEM-EDS和DRS等方法对催化剂进行全面的表征和分析。研究Pd的掺杂量和煅烧温度对光催化活性的影响。并探讨Pd引入后的构效关系及其光催化降解机理。

1 实 验

采用高温固相法合成 AgNbO₃ 光催化材料: 将 Nb₂O₅ 和 AgNO₃ 按 1:2 摩尔比混合, 充分研磨至完全混合均匀后装入坩埚, 在 880 °C 下焙烧 5 h, 取出充分研磨, 制备得 AgNbO₃ 样品。移取 0.01128 mol/L PdCl₂ 溶液于坩埚中, 加入 2 mL 的蒸馏水溶解。称取上述制备的 AgNbO₃ (1 g) 放入坩埚中, 将坩埚放入水浴用玻璃棒不断搅拌至水分蒸发。在 400 °C 温度下焙烧 4 h, 制得 Pd-AgNbO₃ 复合体光催化环境净化材料。

X-射线衍射分析在D/max2500PC型X射线衍射仪上进行; 采用JEOL JSM-7001F型扫描电镜分析光催化材料的形貌特征; 催化剂表面元素的价态分析在ESCALab MKII 型X光电子能谱仪上进行; 样品的紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis DRS)用 Shimadzu

收稿日期: 2011-11-15

基金项目: 国家自然科学基金(21007021, 21076099, 21177050); 江苏大学高级人才启动基金(10JDG128); 镇江市社发基金(SH2011011, SH2010006); 江苏省博士创新基金(CXLX12-0666)

作者简介: 许 晖, 1981年生, 男, 博士, 讲师, 江苏大学环境学院, 江苏 镇江 212013, 电话: 0511-88791800, E-mail: xh@ujs.edu.cn; 通讯作者: 李华明, 教授, E-mail: lihm@ujs.edu.cn

UV-2450型UV-VIS分光光谱仪测定, BaSO₄作为标准参比。

光催化反应在紫外光化学反应仪(DW-01 型, 扬州大学教学仪器厂)中进行, 光源为 125 W×2 高压汞灯。每次称取 0.1 g 催化剂放入 Pyrex 反应瓶中, 并加入 100 mL、10 mg/L 亚甲基蓝溶液。含催化剂的亚甲基蓝溶液首先在暗处磁力搅拌 30 min 达到吸附-解吸平衡。然后开灯, 其间每隔 30 min 取 5 mL 溶液, 离心分离, 采用 TU-1800 紫外可见分光光度计在 664 nm 处测试 MB 的吸光度。根据朗伯-比耳定律, 浓度(C)与吸光度值(A)呈正比关系, 则降解率可表示为:

$$\frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\% = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100\%$$

其中 A₀、A 分别是降解前后的吸光度值。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

不同Pd掺杂量的Pd-AgNbO₃光催化剂的XRD图谱如图1所示。可以看出, 特征吸收峰与AgNbO₃的标准JCPDS卡片(编号为 52-0405)相一致, 2θ=32.21°, 37.96°, 39.79°, 45.98°, 57.44°, 67.37°, 76.52°为AgNbO₃的主衍射峰, 分别对应于其(200), (212), (204), (220), (314), (400), (420)晶面, 表明所有样品均为钙钛矿型AgNbO₃结构, Pd的引入并没有改变本体AgNbO₃的晶型结构。图中同时发现, 并未存在Pd或者Pd的氧化物特征吸收峰, 这是由于Pd的掺杂含量较少, 也有可能是由于形成的Pd或Pd氧化物较好的分散于AgNbO₃基体的表面, 低于XRD检测限。戈磊^[17]研究指出氯化钪前驱体在 400 °C 热处理条件下, 通过浸渍法合成的Pd-BiVO₄材料中Pd以PdO的形态存在。一般认为, 采用浸渍法热处理后的Pd以Pd的氧化态形式存在。而Pd-AgNbO₃体系中Pd的存在形式将结合XPS分析详细讨论。

2.2 SEM-EDS 分析

研究表明, AgNbO₃光催化剂厚度较大, 形貌不规则, 表面比较光滑, 由尺寸不等的小颗粒团聚形成, 未发现球形小颗粒的存在, 且AgNbO₃的粒径在0.5~2.5 μm之间^[18]。AgNbO₃的EDS图谱分析表明所制备的AgNbO₃中只含有Ag, Nb, O 3种元素, 并没有其他元素存在^[18]。图2a为Pd-AgNbO₃的SEM照片。随着Pd掺杂量的增加, 基体表面附着很多小颗粒, 这很可能是掺杂的Pd均匀分布在AgNbO₃表面上。图2b为Pd-AgNbO₃(0.8%)样品的EDS分析, 表明所制备的材料只含有Ag, Nb, O, Pd 4种元素。

2.3 XPS 分析

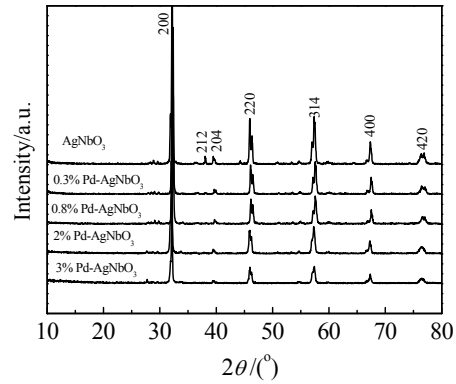


图 1 不同 Pd 掺杂量的 Pd-AgNbO₃ XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of Pd-AgNbO₃ with different Pd contents

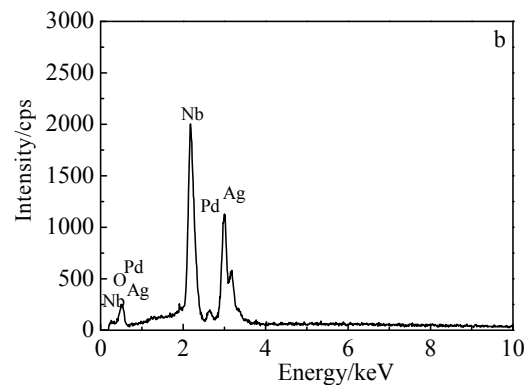
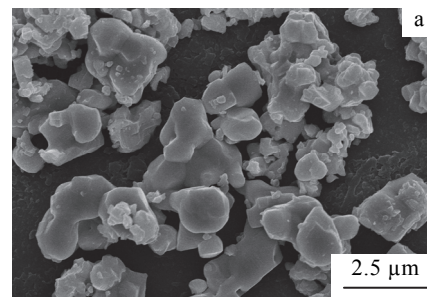


图 2 Pd-AgNbO₃(0.8%)样品 SEM 照片及 EDS 分析

Fig.2 SEM image (a) and EDS analysis (b) of Pd-AgNbO₃(0.8%)

为了确定 AgNbO₃ 和 Pd-AgNbO₃ 光催化材料中元素的化学结合价态, 实验对合成的两种光催化剂样品进行了 XPS 分析, 其全谱扫描结果如图 3 所示。XPS 检测发现两种样品表面主要存在 Ag、O、Nb、C 元素。其中 C 元素来自 XPS 仪器和空气中的污染物。出现的特征峰分别归属于 Ag 3d、Ag 3p、C 1s、Ag 4p、Nb 3d、O 1s 和 Nb 4p。

为进一步确定复合光催化剂Pd-AgNbO₃中各种元素价态, 特别是 Pd 元素的化合价态, 实验对 Pd 含

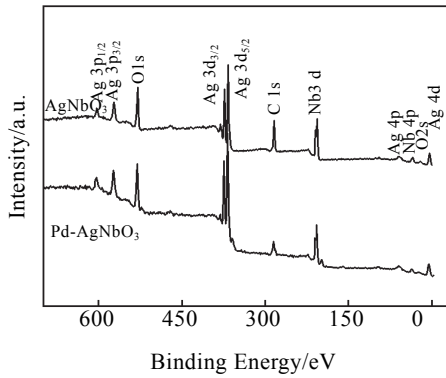


图 3 AgNbO₃和Pd-AgNbO₃光催化材料的XPS全谱图
Fig.3 XPS spectra of AgNbO₃ and Pd-AgNbO₃

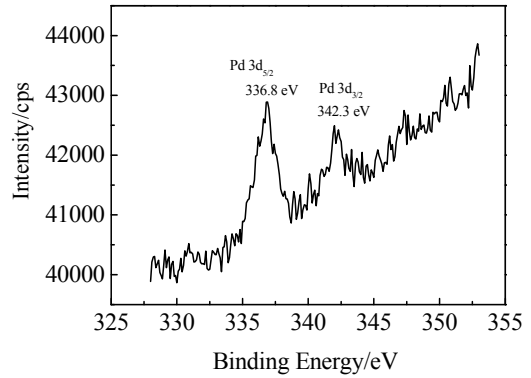


图 4 Pd-AgNbO₃光催化剂中Pd 3d的高分辨XPS谱图
Fig.4 High resolution XPS spectra of Pd 3d in Pd-AgNbO₃ photocatalyst

量为 0.8%的 Pd-AgNbO₃ 样品进行高分辨 XPS 分析, 结果如图 4 所示。从图中可以发现, Pd 3d 的光电子峰由 2 个峰组成, 其结合能分别为 342.3 和 336.8 eV, 分别对应于 Pd 3d_{3/2} 和 Pd 3d_{5/2}, 两峰的结合能差值为 5.3 eV, 这与标准 PdO 谱中两峰的峰间距相近, 说明复合光催化剂中的 Pd 元素是以 PdO 形式存在。Venezia 等^[19]研究 MCM-41 分子筛负载 Pd 材料发现, Pd 3d_{5/2} 和 Pd 3d_{3/2} XPS 特征吸收峰之间的距离为 5.3 eV, 说明该体系中 Pd 以 PdO 形态存在。因此, 结合 XPS、SEM、EDS 分析和文献数据, Pd-AgNbO₃ 体系中 Pd 以 PdO 形式存在。

2.4 DRS 分析

图 5a 为单体 AgNbO₃ 和 Pd-AgNbO₃ 的紫外漫反射谱图。从图中可以看出, AgNbO₃ 主要吸收带位于 250~400 nm, 而在 400~450 nm 之间其吸光度急剧下降, 这说明 AgNbO₃ 在紫外光区有较强的光吸收, 而可见光区的吸收较弱。Pd 掺杂后, 光催化材料的紫外漫反射图谱呈现明显的红移现象, 吸收带变宽, 且在可见光区的吸收强度显著增强, 从 450~800 nm 均有吸收, 表明 Pd 的引入扩大了单体 AgNbO₃ 的光吸收范围。对于半导体材料, 本征吸收的吸收常数和光子能量之间符合下列关系:

$$A_{hv} = B(h\nu - E_g)^{1/2}$$

式中, A 为吸光系数; $h\nu$ 为光子能量大小; B 为半导体材料的典型长度, 通常取 1; E_g 为半导体材料的禁带宽度。以 $(A_{hv})^2$ 为纵坐标, 以 E_g 为横坐标做图, 得到图 5b, 从图中可以发现, 单体 AgNbO₃ 的 E_g 为 2.86 eV, Pd-AgNbO₃(0.8%) E_g 值约为 2.70 eV。Pd 的掺杂减小了其禁带宽度, 提高了光利用范围和效率, 有利于提高光催化反应中的量子效率, 从而有利于光催化活性的提高。

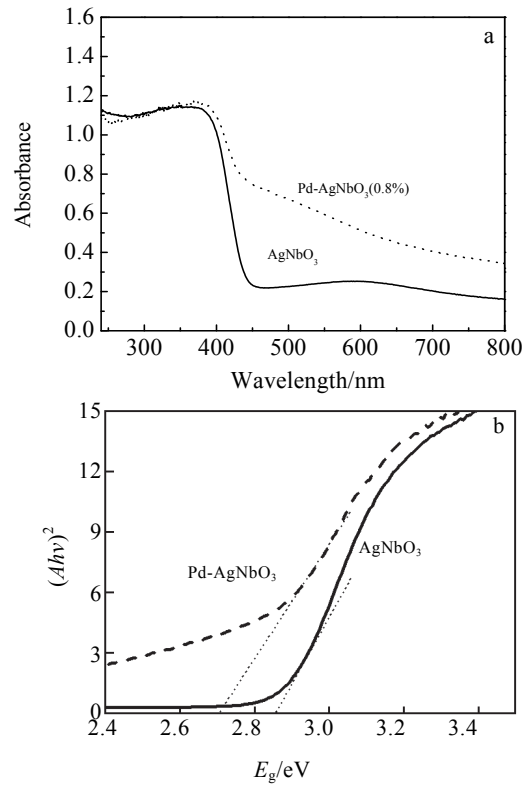


图 5 AgNbO₃ 和 Pd-AgNbO₃ 的 DRS 图和禁带宽度
Fig.5 DRS (a) and band gap (b) of AgNbO₃ and Pd-AgNbO₃ photocatalysts

2.5 光催化活性分析

图 6 为不同 Pd 掺杂比例下 Pd-AgNbO₃ 光催化降解 MB 染料的光催化活性。由图中可以看出, 光照 3 h 后, 在纯 AgNbO₃ 作用下, MB 的降解率为 49.9%。当引入 Pd 后, 其光催化活性显著提高, 说明 Pd 的存在

有利于光催化反应的进行。从图中还可以发现, Pd 的掺杂量对光催化活性的影响较大。当 Pd 的掺杂量为 0.8% 时, 光催化活性最高, 3 h 光照后降解率为 92.2%。当掺杂量低于 0.8% 时, 光催化材料的活性随着掺杂比例的提高不断的增加, 超过此最佳值之后, 其光催化降解率呈下降趋势。当 Pd 掺杂量为 3% 时, MB 的降解率仅为 67.8%。文献报道指出, 当掺杂金属离子达到最佳浓度时, 它能够使得空间电荷层厚度与光穿透的深度相等, 有利于光的吸收, 从而有利于光催化活性的提高^[20]。Pd-AgNbO₃ 材料体系中 Pd 的最佳掺杂量与光生电子和空穴的重组、复合效率有关。当 Pd 含量低于最佳值时, 光催化材料的催化降解效率低是由于本身固体材料中的活性捕获中心点较少的原因。较少的活性点不利于电子或空穴的捕获, 从而不利于电子空穴对的有效分离, 导致光催化降解效果不高。相反, 当 Pd 掺杂量超过最佳值后, 形成的 PdO 覆盖于 AgNbO₃ 基体表面, 成为电子空穴的复合中心, 从而降低材料的光催化活性。因此, Pd 最佳量的存在是由于一种平衡关系的原因, 即能够有效地阻止电子和空穴复合的一定数量的活性捕获点和导致内层电荷分离率的活性位点之间的平衡。实验中还发现, 在可见光照射下, Pd-AgNbO₃ 的光催化活性同样比单体 AgNbO₃ 高。

2.6 Pd-AgNbO₃ 光催化降解 MB 的动力学研究

为了研究 Pd-AgNbO₃ 催化剂光催化降解 MB 染料的动力学特性, 运用一级反应动力学模型来拟合其降解特性, 公式如下:

$$-\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = k_{ap}t$$

其中, k_{ap} 为表观动力学速率常数, C_0 为吸附平衡时 MB 的浓度, t 为反应时间, C 为在 t 时刻 MB 的浓度。

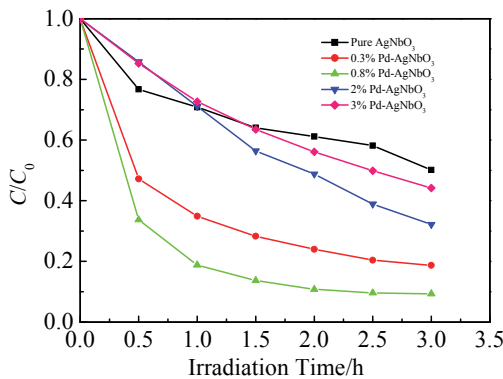


图6 不同Pd掺杂量Pd-AgNbO₃的光催化活性

Fig.6 Photocatalytic activity of Pd-AgNbO₃ with different Pd contents

按照上述公式, 对MB的降解率进行转换, 以 $-\ln(C/C_0)$ 为纵坐标, 时间 t 为横坐标作图, 得到不同Pd掺杂含量光催化剂降解MB的动力学特性, 如图7所示。可以发现, Pd-AgNbO₃光催化剂表现出更高的光催化降解速率, 并呈现良好的线型关系。说明Pd-AgNbO₃系列光催化剂催化降解MB符合一级反应动力学。利用最小二乘法对曲线进行拟合, 可求出光催化降解不同初始浓度的亚甲基蓝溶液的一级反应动力学方程及相应参数, 相关结果见表1。从表可以发现, 单体AgNbO₃的表观动力学速率常数为0.274 h⁻¹。当Pd掺杂量分别为0.3%, 0.8%, 2%, 3%时, 表观动力学速率常数分别为0.883, 1.247, 0.368和0.289 h⁻¹。其中0.8%Pd掺杂量条件下的降解速率最快, 约为单体AgNbO₃的5倍。

2.7 光催化机理分析

AgNbO₃在450 nm以下具有较强的光吸收。在紫外光照射条件下, 在AgNbO₃价带上的电子被激发、分离, 迁移到AgNbO₃的导带上(图8 I)。尽管链式自由基反应产生的活性自由基物种和空穴能够将有机物污染物分解、转化。但是, AgNbO₃基体中由于本身结构因素产生的光生电子和空穴具有较高的复合率, 从而影响其

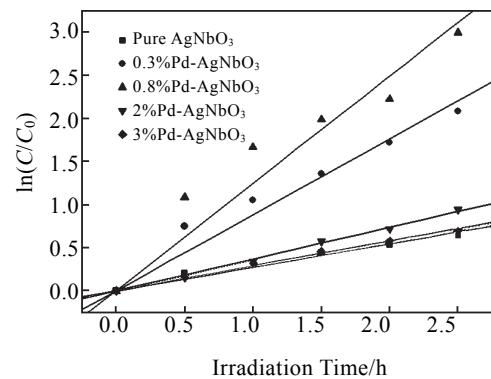


图7 AgNbO₃ 和 Pd-AgNbO₃ 降解 MB 的动力学曲线

Fig.7 Kinetic fit for the degradation of MB with pure AgNbO₃ and Pd-AgNbO₃ catalysts

表1 不同Pd掺杂量条件下Pd-AgNbO₃光催化降解MB动力学特征
Table 1 Apparent kinetic values for degradation of MB by Pd-AgNbO₃ with different Pd contents

Photocatalyst Pd (ω/%)	Kinetic equation	k/h^{-1}	R
Pure AgNbO ₃	$-\ln(C/C_0) = 0.274 t$	0.274	0.989
Pd-AgNbO ₃	$-\ln(C/C_0) = 0.883 t$	0.883	0.986
Pd-AgNbO ₃	$-\ln(C/C_0) = 1.247 t$	1.247	0.974
Pd-AgNbO ₃	$-\ln(C/C_0) = 0.368 t$	0.368	0.998
Pd-AgNbO ₃	$-\ln(C/C_0) = 0.289 t$	0.289	0.997

光催化降解反应。当 Pd 元素引入到 AgNbO₃ 体系中, PdO 的存在能够有效的捕获光生电子(图 8 II), 从而促进电子和空穴的充分分离。而捕获的电子能够和吸附于 AgNbO₃ 表面的 O₂ 结合, 产生 O₂⁻(图 8 III)。空穴则仍然留在价带, 参与氧化降解反应(图 8 IV)。戈磊^[17] 研究指出 Pd 的掺杂有利于 BiVO₄ 光催化活性的提高。在 Pd-AgNbO₃ 体系中, 可以推断得出: PdO 的引入可能会作为电子的捕获体, 从而有利于提高光催化活性。其光催化降解机理如图 8 所示。

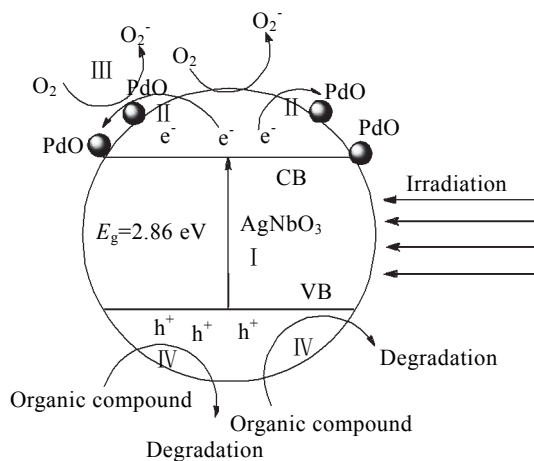


图 8 Pd-AgNbO₃ 光催化降解机理

Fig.8 Photocatalytic mechanism of Pd-AgNbO₃ composites

3 结 论

1) 通过浸渍法合成了高活性Pd-AgNbO₃光催化材料, Pd的掺杂并未改变AgNbO₃基体的晶型结构, Pd以PdO形式存在于AgNbO₃的表面。

2) 与纯AgNbO₃相比, Pd-AgNbO₃光催化剂的活性明显提高, Pd改性AgNbO₃的最佳条件: Pd的掺杂量为0.8%, 热处理温度为400 °C, 3 h反应时间内MB降解率为92.2%。

3) Pd-AgNbO₃光催化降解MB符合一级反应动力学特性。最佳条件下, Pd-AgNbO₃光催化降解速率约为单体AgNbO₃的5倍。

4) PdO的存在能够作为电子捕获体, 提高光生电子和空穴的分离效率, 从而提高光催化活性。

参考文献 References

- [1] Chen X, Mao S S. *Chem Rev*[J], 2007, 107(7): 2891
- [2] Maeda K, Domen K. *J Phys Chem Lett*[J], 2010, 1(18): 2655
- [3] Xu H, Li H, Xu L *et al. Ind Eng Chem Res*[J], 2009, 48(24): 10771
- [4] Kato H, Kobayashi H, Kudo A. *J Phys Chem B*[J], 2002, 106(48): 12441
- [5] Kudo A. *Int J Hydrogen Energy*[J], 2006, 31(2): 197
- [6] Arney D, Hardy C, Greve B *et al. J Photochem Photobiol A*[J], 2010, 214(1): 54
- [7] Li G, Kako T, Wang D *et al. J Solid State Chem*[J], 2007, 180(10): 2845
- [8] Wang D F, Kako T, Ye J H. *J Phys Chem C*[J], 2009, 113(9): 3785
- [9] Li G, Kako T, Wang D *et al. Dalton Trans*[J], 2009, 13: 2423
- [10] Li G Q, Yan S C, Wang Z Q *et al. Dalton Trans*[J], 2009(40): 8519
- [11] Shu H, Xie J, Xu H *et al. J Alloy Compd*[J], 2010, 496(1-2): 633
- [12] Kudo A, Miseki Y. *Chem Soc Rev*[J], 2009, 38(1): 253
- [13] Kang J H, Shin E W, Kim W J *et al. J Catal*[J], 2002, 208(2): 310
- [14] Zhong J B, Lu Y, Jiang W D *et al. J Hazard Mater*[J], 2009, 168 (2-3): 1632
- [15] Sakthivel S, ShankaR M V, Palanichamy M *et al. Water Res* [J], 2004, 38(13): 3001
- [16] Wu Z, Sheng Z, Liu Y *et al. J Hazard Mater*[J], 2009, 164 (2-3): 542
- [17] Ge L. *Mater Chem Phys*[J], 2008, 107(2-3): 465
- [18] Shu H M, Xie J M, Xu H *et al. J Inorg Mater*[J], 2010, 25(9): 935
- [19] Venezia A M, Murania R, Parola V L *et al. Appl Catal A: Gen*[J], 2010, 383(1-2): 211
- [20] Xu A W, Gao Y, Liu H Q. *J Catal*[J], 2002, 207(2): 151

Synthesis and Photocatalytic Activity of Pd-AgNbO₃

Xu Hui¹, Xu Yuanguo¹, Li Huaming¹, Wu Xiangyang¹, Chen Tianyu¹, Wan Huilin², Huang Chuanjing²

(1. Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

(2. State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: Pd-AgNbO₃ photocatalysts were synthesized by an impregnation method. X-ray powder diffraction (XRD), scanning electronic microscope (SEM) and energy dispersive X-ray spectrometer (EDS), X-ray photoelectron spectra (XPS) and diffuse reflectance spectra (DRS) were employed to investigate the structure, morphology and photocatalytic properties of the photocatalysts. The photocatalytic activity of the samples was evaluated by degradation of methylene blue dye (MB). The mechanism of enhancing photocatalytic activity was also discussed. The results indicate that Pd loading could not change the crystal structure and surface property of the AgNbO₃. The DRS analysis indicates that Pd loading increases the ability of visible light absorption of the catalysts. The Pd-AgNbO₃ photocatalysts present the enhanced photocatalytic activity compared with the pure AgNbO₃. The photocatalytic efficiency is the highest when the sample with 0.8wt% Pd was calcined at 400 °C for 3 h and the MB degradation rate is 92.2%. The photocatalytic degradation of MB over the samples follows pseudo-first-order kinetics.

Key words: Pd-AgNbO₃; photocatalytic; methylene blue

Corresponding author: Xu Hui, Ph. D., Lecturer, School of the Environment, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, P. R. China, Tel: 0086-511-88791800, E-mail: xh@ujs.edu.cn; Li Huaming, Professor, E-mail: lihm@ujs.edu.cn