

ZnO/AgNbO₃ 光催化剂的表征及活性研究

舒火明^{1,3}, 谢吉民², 许 晖¹, 李华明², 徐远国², 顾 正¹

(1. 江苏大学 环境学院, 镇江 212013; 2. 江苏大学 化学化工学院, 镇江 212013; 3. 海南琼台师范高等专科学校, 海口 571127)

摘 要: 采用浸渍法合成 ZnO/AgNbO₃ 异质结光催化环境净化材料. 利用 X 射线衍射(XRD)、X 射线光电子能谱(XPS)、扫描电镜(SEM)、紫外漫反射(DRS)等分析方法对催化剂进行了表征. XRD 分析结果表明, Zn 的掺杂并未改变本体 AgNbO₃ 的晶型结构; 随着 Zn 掺杂量和热处理温度的提高, 异质结光催化体系中 ZnO 晶相结构逐渐出现; 同时, XPS 结果也说明 Zn 以 ZnO 的形式存在. DRS 分析说明 ZnO 的引入有助于提高可见光区的吸收强度. 无论在可见光还是紫外光照射下, 光催化降解亚甲基蓝染料(MB)实验证明 ZnO 掺杂有利于提高 AgNbO₃ 的活性. 当 Zn 掺杂量为 3 wt%, 热处理温度为 300℃时, 紫外光照射 3 h 下 MB 降解率达到 93.5%. 并对 ZnO 引入后光催化活性提高的机理进行了分析.

关 键 词: 光催化; ZnO/AgNbO₃; 亚甲基蓝; 表征

中图分类号: O643

文献标识码: A

Characterization and Photocatalytic Activity of ZnO/AgNbO₃

SHU Huo-Ming^{1,3}, XIE Ji-Min², XU Hui¹, LI Hua-Ming², XU Yuan-Guo², GU Zheng¹

(1. School of Environment, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China; 2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China; 3. Qiongtai Teachers College, Haikou 571127, China)

Abstract: ZnO/AgNbO₃ hetero-junction photocatalysts were prepared by impregnation method. The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), scan electron microscope (SEM) and UV-Vis diffusion reflectance spectra (DRS). The results indicated that Zn dopant did not change the crystal structures of AgNbO₃. With increasing Zn content and calcination temperature, the ZnO phase formed in the ZnO/AgNbO₃. XPS analysis indicated that Zn²⁺ existed as ZnO. The DRS spectra showed that Zn dopant enhanced the ability of visible light absorption of the ZnO/AgNbO₃ samples. The photocatalysts doping with ZnO exhibited the enhanced photocatalytic activities for degradation of methylene blue (MB) under visible light and UV light irradiation. The highest efficiency was obtained when the sample calcined at 300℃ with 3 wt% Zn content under UV light irradiation. The mechanism of improving photocatalytic activity was also discussed.

Key words: photocatalytic; ZnO/AgNbO₃; methylene blue; characterization

光催化技术已经成为治理环境污染的重要方法之一. 目前, 光催化领域有两大研究重点: 对原先 TiO₂ 基光催化剂进行修饰和改性, 以期提高其光催化活性; 开发新型的光催化环境净化材料^[1]. 在众多具有光催化活性的材料中, AgNbO₃ 材料具有良

好的光电性质, 逐渐成为研究者关注的重点^[2]. 近年来研究发现, 钙钛矿型 AgNbO₃ 具有较好的光催化活性. 在紫外或可见光照射下, 能够有效地光解甲醛水溶液产生 H₂^[3]. 另有研究发现, 以 AgNbO₃ 为基体的 AgNbO₃-NaNbO₃ 和 AgNbO₃-SrTiO₃ 光催

收稿日期: 2009-12-07; 收到修改稿日期: 2010-02-08

基金项目: 江苏省普通高校研究生科研创新计划(CX09B-210Z); 国家自然科学基金(20876071, 20676057, 20871061)
Research Innovation Program for College Graduates of Jiangsu Province(CX09B-210Z) National Nature Science Foundation of China(20876071, 20676057, 20871061)

作者简介: 舒火明(1961-), 男, 教授. E-mail: shuhm2000@sina.com

通讯联系人: 李华明, 教授. E-mail: lihm@ujs.edu.cn

化材料已经表现出了比本体 AgNbO_3 更高的光催化活性^[4-5]. 因此对 AgNbO_3 本体进行必要的改性或修饰能够提高其基体的光催化活性. 为了进一步提高光催化材料的活性, 研究者探索了众多方法改善催化剂的表面、光学特性等性质, 以提高其光生载流子的分离效率^[6]. 金属修饰是常见的提高本体催化剂光催化活性的方法. 过渡金属元素 Zn 是良好的助剂, 在 TiO_2 基光催化体系中引入适量的 Zn 能够改善光生空穴和电子的分离效率^[7-8]. 因此, 本工作采用浸渍法制备 Zn- AgNbO_3 光催化剂, 考察其光催化氧化亚甲基蓝(MB)的活性, 并通过 X 射线衍射(XRD)、X 射线光电子能谱(XPS)、紫外漫反射(DRS)、扫描电镜(SEM)等分析方法对催化剂进行表征分析; 同时研究 Zn- AgNbO_3 结构与光催化活性之间的关系.

1 实验

1.1 光催化剂的制备与表征

采用高温固相法合成 AgNbO_3 光催化材料. 按 $n(\text{Nb}_2\text{O}_5):n(\text{AgNO}_3)=1:2$ 混合, 充分研磨至完全混合均匀后装入坩埚, 放入箱式电炉, 在 880°C 下焙烧 5 h, 取出充分研磨, 制备得 AgNbO_3 样品. 称取适量的 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 放入坩埚中, 加入 2 mL 的蒸馏水溶解. 称取上述制备的 AgNbO_3 (1g) 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. 再将混合样品放入箱式电炉中, 在不同温度下焙烧 4 h, 制得 ZnO/ AgNbO_3 复合材料.

XRD 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用 Shimadzu UV-2450 型 UV-Vis 分光光谱仪测定, BaSO_4 作为标准参比.

1.2 光催化实验及分析方法

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, 光源为两支 125 W 高压汞灯. 每次称取一定量的催化剂放入 Pyrex 反应瓶中, 并加入 100 mL 10mg/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 30min 达到吸附-解吸平衡, 然后开灯, 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

A_0 为起始时的吸光度值, A 为反应时刻 t 时的吸光度值.

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为不同 Zn 掺杂量的 ZnO/ AgNbO_3 复合物的 XRD 图谱. 从图中可以看出, 不同 Zn 掺杂比例光催化剂在 $2\theta=32.21^\circ, 37.96^\circ, 39.79^\circ, 45.98^\circ, 57.43^\circ, 67.37^\circ, 76.52^\circ$ 的主衍射峰与本体 AgNbO_3 的衍射峰位置一致, 与 AgNbO_3 的标准 JCPDS 卡片(编号为 52-0405)相匹配. 说明 Zn 的掺杂并没有改变本体 AgNbO_3 的晶型结构. 但在 Zn 掺杂量较低的光催化剂样品的 XRD 图谱中并没有出现 Zn 元素或其氧化物的特征峰. 而随着 Zn 掺杂量提高, XRD 图谱中在 $2\theta=34.42^\circ, 36.25^\circ, 47.54^\circ, 62.86^\circ, 67.96^\circ$ 处(对应于 ZnO 的标准 JCPDS 卡片, 编号为 36-1451)衍射峰逐渐增强, 说明在复合体系中, Zn 以 ZnO 的形式存在. Chen 等^[9]指出硝酸锌前驱体在 300°C 左右热处理条件下, 能够完全分解生成 ZnO. 同时在实验中直接将硝酸锌分解也得到这一结论.

经过不同温度焙烧后的 ZnO/ AgNbO_3 的 XRD 图谱如图 2 所示. 经 $200\sim 500^\circ\text{C}$ 焙烧后样品的 XRD 图谱也基本没有变化, 和 AgNbO_3 本体保持一致, 这说明焙烧温度的改变并没有影响到催化剂的晶型结构. 随着热处理温度的升高($>300^\circ\text{C}$), 在 $2\theta=34.42^\circ, 36.25^\circ$ 处出现微弱的衍射峰, 说明随着温度的升高 ZnO 逐渐形成, 结晶度不断增强.

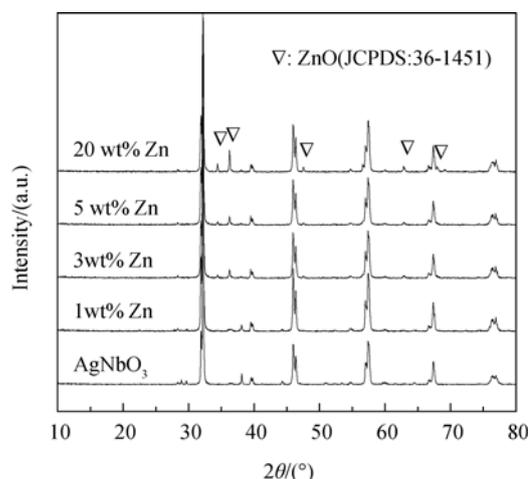


图 1 不同 Zn 掺杂量的 ZnO/ AgNbO_3 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of the as-prepared ZnO/ AgNbO_3 doped with different Zn contents

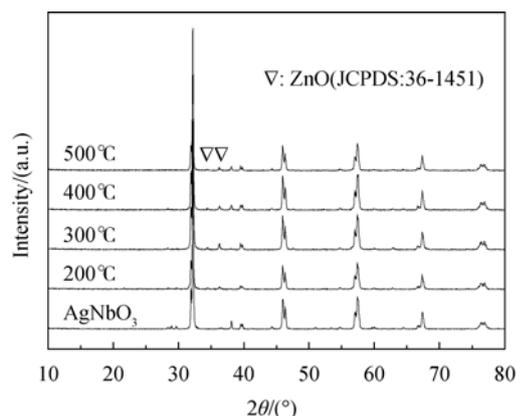


图2 经不同温度焙烧后的ZnO/AgNbO₃(3 wt% Zn)的XRD图谱
Fig. 2 XRD patterns of the ZnO/AgNbO₃(3 wt% Zn) calcinated at different temperatures

2.2 SEM-EDS 分析

图 3(a)为纯 AgNbO₃ 的 SEM 照片. 可以发现, 制备的 AgNbO₃ 光催化剂厚度较大, 呈不规则状态, 表面比较光滑, 由尺寸不等的小颗粒团聚形成. 颗粒的粒径大约在 0.5~2.5 μm 之间. AgNbO₃ 的 EDS 图谱分析表明所制备的 AgNbO₃ 中只含有 Ag、Nb 和 O 三种元素, 并没有其它元素存在, 纯度较高. 图 3(b)为 ZnO/AgNbO₃(Zn 含量为 3 wt%)的 SEM 照片. 掺杂后的催化剂相比较于 AgNbO₃ 基体, 平均粒径变小, 在 0.3~1.0 μm 之间. 同时发现表面附着

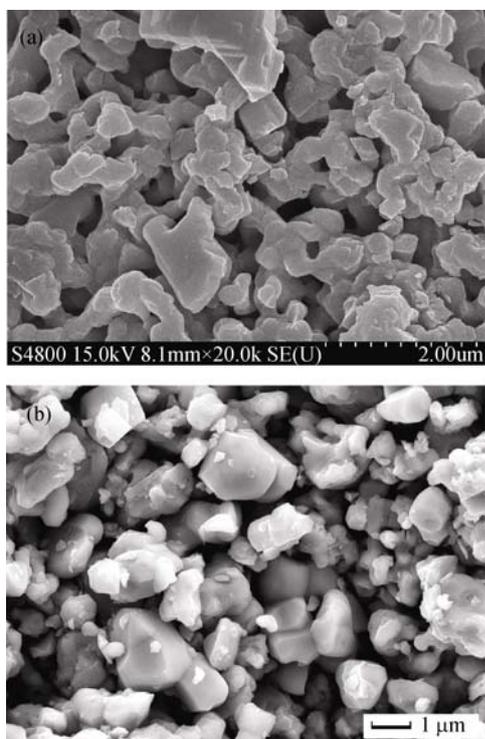


图3 (a)AgNbO₃和(b)ZnO/AgNbO₃(3wt%Zn)的SEM照片
Fig. 3 SEM images of (a) AgNbO₃ and (b) ZnO/AgNbO₃(3wt%Zn)

许多小颗粒, 经 EDS 检测含有 Zn 元素. 结合 XRD 分析, 说明 Zn(NO₃)₂ 前驱体经 300°C 处理后, 以 ZnO 形式存在于 AgNbO₃ 本体的表面, 与 AgNbO₃ 形成物理异质结构.

2.3 XPS 分析

图 4 为 ZnO/AgNbO₃ 的 XPS 图谱. 图 4(a)中 Ag 3d 峰出现在 373.7 eV, 与 Jason 等^[10]的报道相比, 没有出现单质 Ag 及 AgO 的特征峰, 因此认为其为 Ag⁺的特征峰. 据报道, 铌酸盐中 Nb⁵⁺的 Nb 3d_{5/2} 结合能为 206.5~207.2 eV, Nb⁴⁺的 Nb 3d_{5/2} 结合能为 205.5 eV^[11-13]. 图 4(b)中 Nb 3d 的结合能为 206.7 eV, 因此样品中的铌为 Nb⁵⁺. 图 4(c)中 O 1s 的结合能分别为 529.9 和 533.4 eV, Campbell 等^[14]将 O 1s 高结合能(大于 530 eV)归结为表面羟基氧的存在. 图 4(c)中可以发现, 出现的 O 1s 峰除了属于 AgNbO₃ 的晶格氧以外(529.9 eV), 更高振动能量(532.4 eV)的峰属于表面的其它元素, 像吸附表面的羟基氧等. 因此掺杂 ZnO 后催化剂中的 O 由晶格氧和吸附水中的羟基氧组成, 且表面吸附羟基氧大于晶格氧. 图 4(d)中 Zn 2p 的结合能为 1022.3 eV, 说明 Zn 以二价形式存在于复合物的表面. Zheng 等^[15]指出 Zn 2p 的 XPS 峰出现在 1022 eV 归因于 ZnO 的存在. 因此在 Zn-AgNbO₃ 体系中掺杂的 Zn 是以 ZnO 的形式存在于 AgNbO₃ 的表面. 此结论与 XRD、SEM-EDS 分析结果相吻合.

2.4 DRS 分析

图 5 为不同 Zn 掺杂量的 ZnO/AgNbO₃ 的紫外漫反射谱图. 从图中可以看出, AgNbO₃ 的主要吸收带位于 450 nm 以下, 而在高于 450 nm 时其吸光度明显变弱, 这说明 AgNbO₃ 在紫外光下有较强的光吸收, 而在可见光区其吸收则较弱. 同时也可以发现, 掺 Zn 后的紫外漫反射谱图在可见光区的吸收有所增强. 随着 Zn 掺杂量的不断增大, 在可见光区的吸收强度也在不断增强, 有利于光催化中光生电子和空穴的产生, 从而提高光催化活性.

一般地, 半导体的吸光度满足: $(Ah\nu)^2 = h\nu - E_g$, 式中 A 为吸光度, h 为普朗克常数, ν 为入射光子的频率, E_g 为禁带宽度, 以 $(Ah\nu)^2$ 为纵坐标, $h\nu$ 为横坐标, 得到 $(Ah\nu)^2$ 与 $h\nu$ 的关系曲线, 将曲线中直线部分延至 $(Ah\nu)^2 = 0$ 处, 与 X 轴的交点即为估计值的禁带宽度 E_g . 由此可得 AgNbO₃ 的禁带宽度估计值为 2.86 eV, 不同 Zn 掺杂量的 ZnO/AgNbO₃ 光催化剂的禁带宽度估计值分别为 2.81、2.83 和 2.85 eV (分别对应于 5 wt%、3 wt% 和 1 wt%), 其颜色由深绿变为浅绿色.

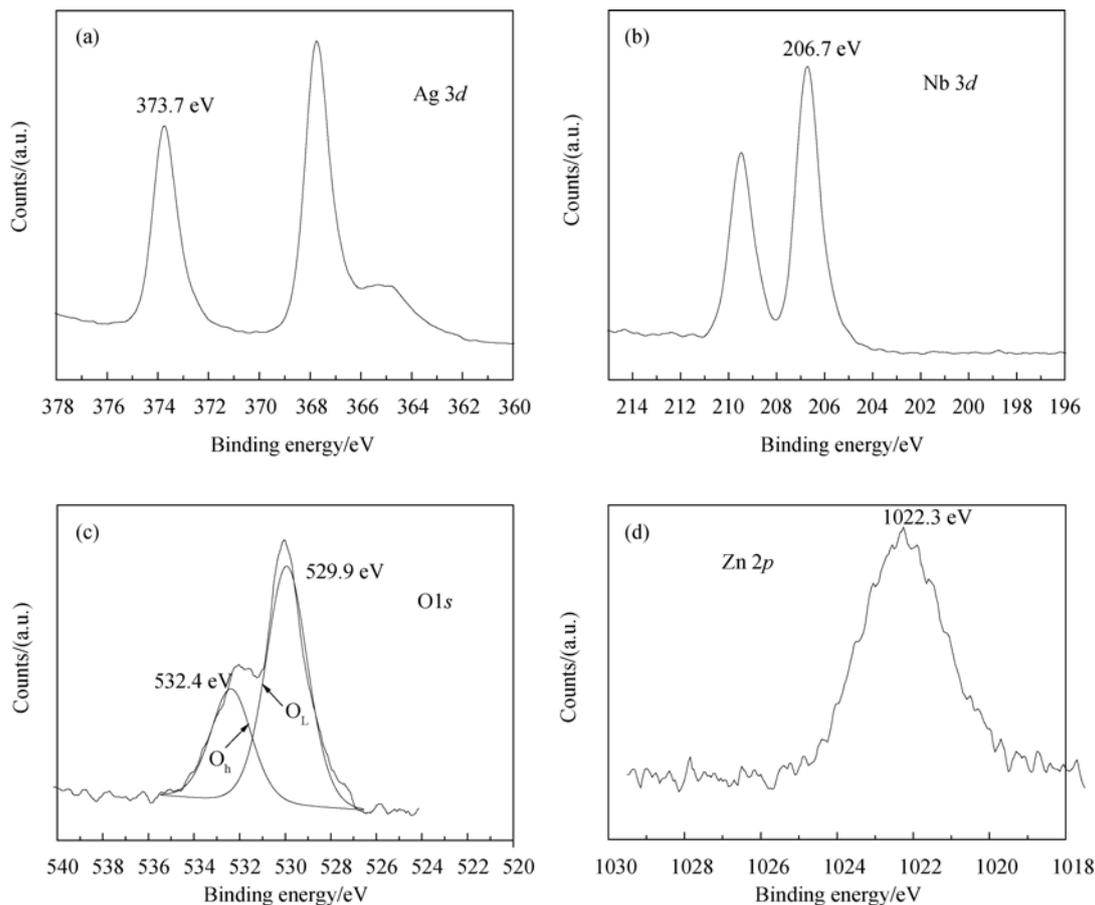


图 4 ZnO/AgNbO₃ 的 XPS 图谱
Fig. 4 XPS spectra of ZnO/AgNbO₃

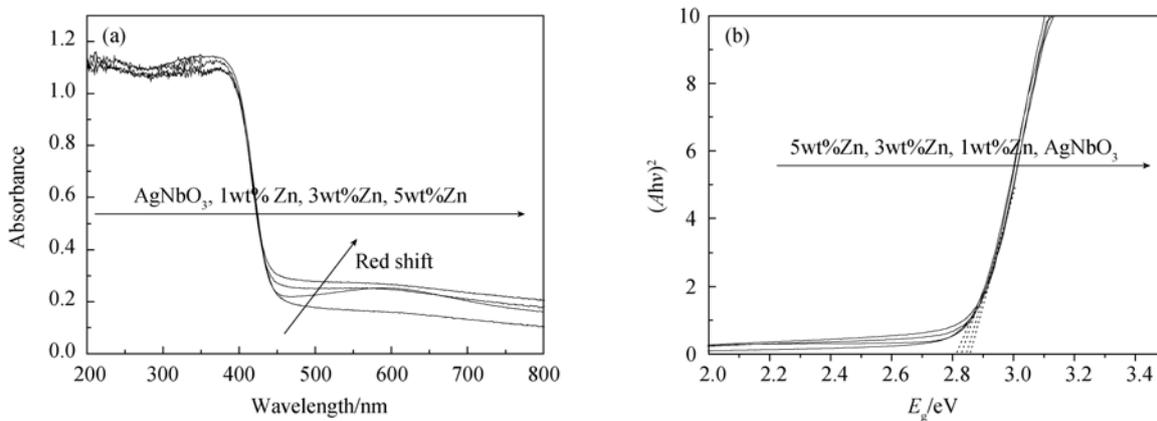


图 5 (a)不同 Zn 掺杂含量 ZnO/AgNbO₃ 的 DRS 图, (b) ZnO/AgNbO₃ 光催化剂的禁带宽度
Fig. 5 (a) UV-Vis diffuse reflectance spectra of ZnO/AgNbO₃ in different contents of Zn loading, (b) band gap of photocatalysts

2.5 ZnO/AgNbO₃ 异质结复合物光催化活性研究

AgNbO₃ 及不同 Zn 掺杂量的 ZnO/AgNbO₃ 光催化降解 MB 的活性效果如图 6 所示. 实验中, 通过单独紫外光照射实验表明, 亚甲基蓝自身的降解为 15%左右(3h), 表明亚甲基蓝的自身光降解作用很小. 在 AgNbO₃ 单体作用下, 紫外光照 3 h 后 MB 的

降解率仅为 49.9%, 而掺杂 Zn 后, AgNbO₃ 的光催化活性得到提高. Zn 掺杂量的不同, 活性提高的程度也不同. 当 Zn 的掺杂量为 3 wt%时, 光催化效果最高, 3 h 的 MB 降解率可以达到 93.5%, 与 AgNbO₃ 单体情况下 MB 降解率相比, 提高了 43.6%. 而当 Zn 掺杂量继续增加时, 催化剂的光催化活性又呈逐步降低趋势, 这主要是由于适量的 ZnO 在 AgNbO₃

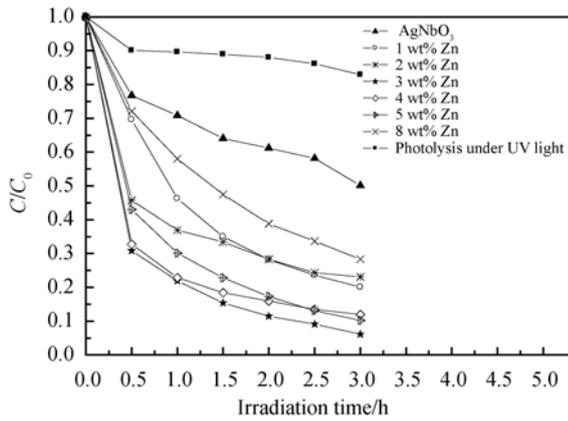


图6 Zn掺杂量对ZnO/AgNbO₃催化剂降解MB的影响
Fig. 6 Effects of Zn dopants in the ZnO/AgNbO₃ on MB degradation efficiency

本体表面附着, 形成 ZnO/AgNbO₃ 异质结结构. ZnO 的存在可以作为空穴的捕获体, 提高其光生电子和空穴的分离, 从而提高其量子效率, 因此提高光催化活性; 而掺杂过多的 Zn 则会覆盖 AgNbO₃ 的部分活性中心, 从而使得溶液中产生的活性基团减少, 光催化性能也随之降低. 值得注意的是合成复合物催化剂的方法是浸渍法, 而不是简单的 ZnO 和 AgNbO₃ 的混合过程. 通过浸渍、烧结, ZnO 和 AgNbO₃ 通过物理异质结结构结合在一起. 在这两种材料的界面上, 形成了 p-n 物理异质结. Long 等^[1] 同样通过浸渍法合成了 Co₃O₄/BiVO₄ 异质结光催化剂, Xu 等^[16] 也通过浸渍法合成了 CuO/BiVO₄ 异质结物理结构. 一般来说, 浸渍方法和烧结过程导致了两种半导体界面上的化学键的形成. 实验中发现, 简单的 ZnO 和 AgNbO₃ 的相互混合后, 在 3 h 紫外光照后, 其光催化降解率为 47%, 与基体 AgNbO₃ 光催化活性相近, 比同等比例条件下形成的 ZnO/AgNbO₃ (3wt%Zn) 异质结结构的光催化活性低 46.5%, 即 ZnO/AgNbO₃ (3wt%Zn) 的光催化活性比简单的 ZnO 和 AgNbO₃ 混合后的活性要高两倍. 因此, 结合 XRD、XPS 等表征分析, 在 ZnO/AgNbO₃ 体系中, 形成的 ZnO/AgNbO₃ 结构并不是 ZnO 和 AgNbO₃ 简单的混合, 而是在 ZnO 和 AgNbO₃ 之间形成了物理异质结结构.

实验同时也发现在可见光照射下, 在 AgNbO₃ 作用下, 3 h 光照后 MB 光催化降解率为 37%, ZnO (2wt%Zn) 的引入同样能够提高光催化降解率, 其 MB 降解率为 45%.

2.6 不同焙烧温度对光催化剂活性的影响

在不同温度下焙烧催化剂, 考察焙烧温度对 ZnO/AgNbO₃ (3wt%Zn) 光催化活性的影响, 结果如图 7

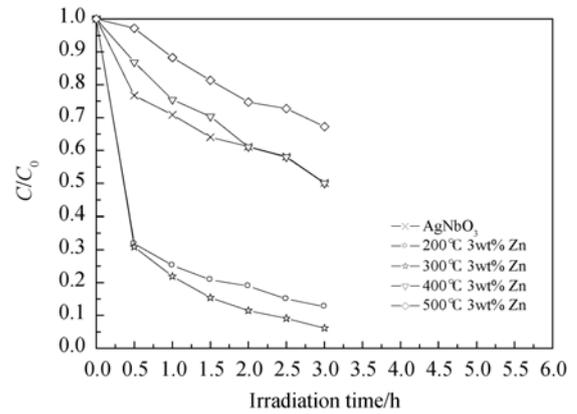


图7 不同温度焙烧对ZnO/AgNbO₃光催化剂活性的影响
Fig. 7 Effects of calcination temperature on MB degradation efficiency of ZnO/AgNbO₃

所示. 从图中可以发现, 随着焙烧温度的变化, MB 的光催化降解率也呈现明显变化. 当焙烧温度从 200~300℃ 逐步升高时, ZnO/AgNbO₃ 的活性呈增加趋势; 当温度为 300℃ 时, ZnO/AgNbO₃ 的活性最高. 此后, 再升高焙烧温度, ZnO/AgNbO₃ 光催化活性又呈下降趋势. 这是由于处理温度太低时, 硝酸锌分解不够完全, 不利于 ZnO 的形成, 阻碍电子和空穴的分离, 从而影响光催化活性; 而温度过高时, ZnO 的结晶度不断提高, 使得催化剂的空穴与电子分离转移能力变弱, 从而降低光催化剂的活性.

2.7 亚甲基蓝紫外光催化光谱分析

图 8 是亚甲基蓝溶液在光催化剂作用下随反应时间变化的吸收光谱图. 从图 8(a) 中可以看出, 在仅有 AgNbO₃ 催化剂的作用下, 随着光照时间的增加, 溶液中亚甲基蓝的降解较为缓慢, MB 的最大吸收波长发生略微偏移; 但掺杂 ZnO 后, 随着反应时间的增加, 溶液中亚甲基蓝的最大吸收峰值明显降低, 且 MB 的最大吸收波长发生了明显的偏移, 最大吸收峰逐步从 664 nm 偏移至 600 nm 左右, 如图 8(b) 所示. 据报道, 亚甲基蓝吸收波长的蓝移可能是由于在紫外光照射下, MB 发生了脱甲基反应, 形成了天青 B (Azure B, AB)、天青 A (Azure A, AA)、天青 C (Azure C, AC), 使最大吸收波长发生了变化^[17-19]. Takizawa 等^[17] 研究 CdS 降解亚甲基蓝时发现, 在氙灯照射下, MB 的脱甲基作用分成三个阶段, 并通过液相色谱对阶段性的产物进行了分析说明. Takizawa 等^[17] 指出当反应进行到 60 min 时, 亚甲基蓝脱去一个甲基形成天青 B (AB); 当反应进行到 210 min, 亚甲基蓝再次脱去一个甲基, 变成天青 A (AA); 当实验时间足够长, 亚甲基蓝的四个甲基完全脱去, 变为硫堇. Zhang 等^[18-19] 也对亚甲基蓝的

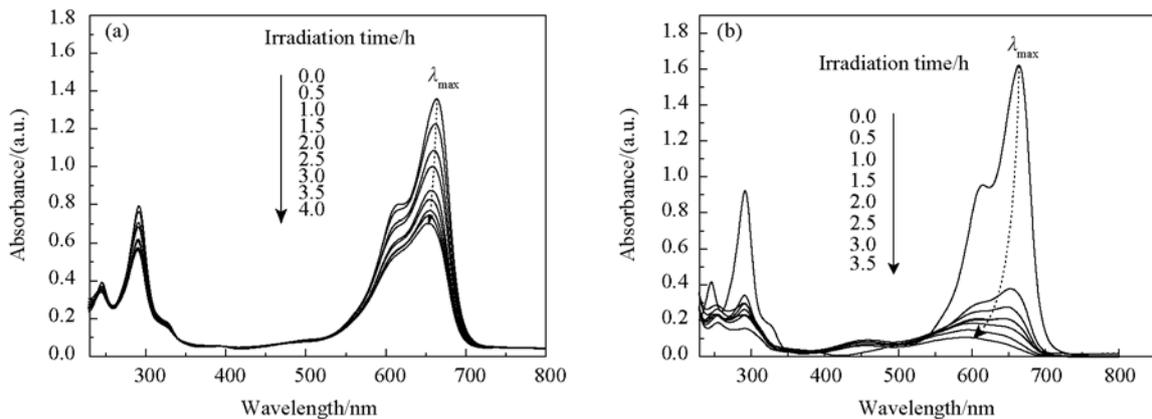


图 8 紫外光下 MB 吸收光谱的变化

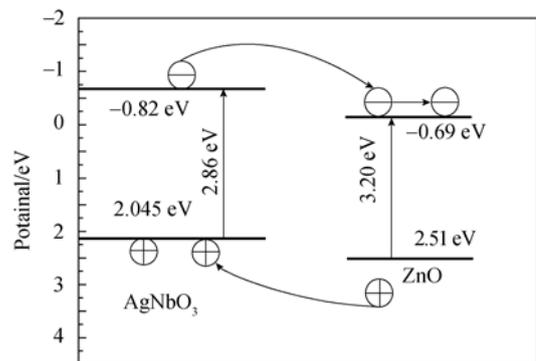
Fig. 8 Absorption spectral changes of MB under UV light irradiation
(a) AgNbO₃ as photocatalyst; (b) Zn/AgNbO₃ as photocatalyst表 1 ZnO 和 AgNbO₃ 绝对电负性、估计禁带宽度、导带及价带位置Table 1 Absolute electronegativity, estimated band gap, energy levels of calculated conduction band edge and valence band for ZnO and AgNbO₃

Semiconductor	Absolute electronegativity, X	Band gap, E_g /eV	Conduction band /eV	Valence band/eV
ZnO	5.79	3.20	-0.69	2.51
AgNbO ₃	5.12	2.86	-0.82	2.04

脱甲基作用进行了详细的研究。在紫外光作用下,亚甲基蓝在 TiO₂ 作用下被一步一步脱甲基降解,即在不同时间下分别变为 AB, AA, AC 和硫堇。同时还指出对于亚甲基蓝脱甲基作用而产生的紫外可见光谱最大吸收带的变化,即在 648~655 nm, 620~634 nm, 608~612 nm 和 602.5 nm 处,是由于分别产生了天青 B、天青 A、天青 C 和硫堇的原因。由此可以看出,在 ZnO/AgNbO₃ 体系中,亚甲基蓝脱色的过程类同于上述的降解过程,MB 是被逐步脱甲基脱色。

2.8 ZnO/AgNbO₃ 光催化活性提高的机理研究

通过以下方程可以计算复合氧化物光催化剂在零电荷点处导带边的位置: $E_{CB}^0 = X - E_C - 0.5 \times E_g$, 其中 X 为半导体的绝对电负性值,可以通过计算组成原子的绝对电负性的几何平均值得到,而原子绝对电负性就是原子的电子亲和力和第一电离能的数学平均值^[1]。 E_C 是自由电子在氢能级标度上的能量(一般取 4.5 eV); E_g 是半导体的禁带宽度。通过上述公式计算,得到 ZnO 和 AgNbO₃ 价带及导带位置见表 1。计算得到的 ZnO 和 AgNbO₃ 的导带和价带的位置如图 9 所示。从图 9 中可以发现,ZnO 和 AgNbO₃ 的能带位置符合 Long^[1]指出的第一种模型,即最有利于光催化反应的能带模型。当 ZnO/AgNbO₃ 复合体光催化剂在紫外光照射下,ZnO 和 AgNbO₃ 两相均被激发,被激发到 AgNbO₃ 导带上的电子在复合体内

图 9 ZnO/AgNbO₃ 异质结构光激发电子和空穴的定向移动
Fig. 9 Diagram depicting the vectorial movement of electron and holes after excitation of ZnO and AgNbO₃

电场的作用下,迁移到 ZnO 的导带上,随后再转移到固体催化剂的表面参与光催化反应。而在 ZnO 价带上出现的空穴也由于电势差的缘故可迁移到 AgNbO₃ 的价带上。这样,达到光生电子和空穴有效分离的作用。因此,由于 ZnO/AgNbO₃ 复合物体中异质结结构的存在,有利于电子和空穴对的迁移,从而使得复合物具有更高的光催化性能。

3 结论

采用浸渍法合成 ZnO/AgNbO₃ 异质结光催化剂。XRD 分析结果表明,ZnO 的引入并未改变本体

AgNbO₃ 的晶型结构. XPS 结果说明 Zn 以 ZnO 的形式存在于光催化材料中. DRS 分析说明 ZnO 的掺杂有助于提高催化剂在可见光区的吸收强度. 光催化降解亚甲基蓝染料实验证明 ZnO 掺杂有利于提高 AgNbO₃ 的降解效率. 当 Zn 掺杂量为 3wt%, 热处理温度为 300℃ 时, 3 h 紫外光照射下 MB 降解率达到 93.5%. 这是由于 ZnO/AgNbO₃ 催化剂中存在物理异质结结构, 有利于光生电子和空穴对的迁移, 从而使得复合物具有更高的光催化性能.

参考文献:

- [1] Long M, Cai W, Cai J, *et al.* Efficient photocatalytic degradation of phenol over Co₃O₄/BiVO₄ composite under visible light irradiation. *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110(41)**: 20211–20216.
- [2] Kim J Y, Grishin A M. AgTaO₃ and AgNbO₃ thin films by pulsed laser deposition. *Thin Solid Films*, 2006, **515(2)**: 615–618.
- [3] Kato H, Kobayashi H, Kudo A. Role of Ag⁺ in the band structures and photocatalytic properties of AgMO₃ (M: Ta and Nb) with the perovskite structure. *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106(48)**: 12441–12447.
- [4] Li G Q, Kako T, Wang D F, *et al.* Composition dependence of the photophysical and photocatalytic properties of (AgNbO₃)_{1-x}(NaNbO₃)_x solid solutions. *J. Solid State Chem.*, 2007, **180(10)**: 2845–2850.
- [5] Wang D, Kako T, Ye J. Efficient photocatalytic decomposition of acetaldehyde over a solid-solution perovskite (Ag_{0.75}Sr_{0.25})(Nb_{0.75}Ti_{0.25})O₃ under visible-light irradiation. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130(9)**: 2724–2725.
- [6] Thompson T L, Yates Jr J T. Surface science studies of the photoactivation of TiO₂-new photochemical processes. *Chem. Rev.*, 2006, **106(10)**: 4428–4453.
- [7] Zou J, Zhu B, Wang L, *et al.* Zn- and La-modified TiO₂ photocatalysts for the isomerization of norbornadiene to quadricyclane. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2008, **286(1/2)**: 63–69.
- [8] Chen C, Wang Z, Ruan S, *et al.* Photocatalytic degradation of C.I. acid orange 52 in the presence of Zn-doped TiO₂ prepared by a stearic acid gel method. *Dyes and Pigments*, 2008, **77(1)**: 204–209.
- [9] Chen S, Zhao W, Zhang S, *et al.* Preparation, characterization and photocatalytic activity of N-containing ZnO powder. *Chem. Eng. J.*, 2009, **148(2/3)**: 263–269.
- [10] Jason F, Weaver G, Hoflund B. Surface characterization study of the thermal decomposition of AgO. *J. Phys. Chem.*, 1994, **98(34)**: 8519–8524.
- [11] Tabata K, Choso T, Nagasawa Y. The topmost structure of annealed single crystal of LiNbO₃. *Surf. Sci.*, 1998, **408(1/2/3)**: 137–145.
- [12] Tabata K, Kamada M, Choso T, *et al.* Photoelectron spectroscopy investigation of NO adsorption on defects of LiNbO₃ surfaces. *Appl. Surf. Sci.*, 1998, **125(1)**: 93–98.
- [13] Atuchina V, Kalabin I, Kesler V, *et al.* Nb3d and O1s core levels and chemical bonding in niobates. *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, 2005, **142(2)**: 129–134.
- [14] Campbell C T. Atomic and molecular oxygen adsorption on Ag(111). *Surf. Sci.*, 1985, **157(1)**: 43–60.
- [15] Zheng J, Jiang Z, Kuang Q, *et al.* Shape-controlled fabrication of porous ZnO architectures and their photocatalytic properties. *J. Solid State Chem.*, 2009, **182(1)**: 115–121.
- [16] Xu H, Li H, Wu C, *et al.* Preparation, characterization and photocatalytic properties of Cu-loaded BiVO₄. *J. Hazard. Mater.*, 2008, **153(1/2)**: 877–884.
- [17] Takizawa T, Watanabe T, Honda K. Photocatalytic through excitation of adsorbates. 2. a comparative study of rhodamine B and methylene blue on cadmium sulfide. *J. Phys. Chem.*, 1978, **82(12)**: 1391–1396.
- [18] Zhang T, Oyama T, Horikoshi S, *et al.* Photocatalyzed N-demethylation and degradation of methylene blue in titania dispersions exposed to concentrated sunlight. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2002, **73(3)**: 287–303.
- [19] Zhang T, Oyama T, Aoshima A, *et al.* Photooxidative N-demethylation of methylene blue in aqueous TiO₂ dispersions under UV irradiation. *J. Photochem. Photobiol. A*, 2001, **140(2)**: 163–172.