

# Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Z-型异质结的 制备及可见光催化降解 RhB

Preparation of Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Z-scheme  
Heterostructure and Photocatalytic Degradation  
of Rhodamine B Under Visible Light

王 娟<sup>1,2</sup>, 王国宏<sup>1,2,3</sup>, 孙玲玲<sup>1,2</sup>

(1 湖北师范大学 污染物分析与资源化技术湖北省重点实验室, 湖北  
黄石 435002; 2 湖北师范大学 化学化工学院, 湖北 黄石 435002;  
3 湖北师范大学 先进材料研究院, 湖北 黄石 435002)

WANG Juan<sup>1,2</sup>, WANG Guo-hong<sup>1,2,3</sup>, SUN Ling-ling<sup>1,2</sup>

(1 Hubei Key Laboratory of Pollutant Analysis and Reuse Technology,  
Hubei Normal University, Huangshi 435002, Hubei, China; 2 College of  
Chemistry and Chemical Engineering, Hubei Normal University,  
Huangshi 435002, Hubei, China; 3 Institute for Advanced Materials,  
Hubei Normal University, Huangshi 435002, Hubei, China)

**摘要:** 通过煅烧处理和沉淀反应合成以 Ag 纳米粒子为电子媒介的 Z-型光催化剂 Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>。在可见光照射下, 降解 RhB 评价 Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合物的光催化活性。结果表明: Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 样品显示出比纯 Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 和 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 更强的光催化活性, 当 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 与 Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Ag 质量比为 20% 时, 复合物呈现出最好的光催化性能, 这归因于在 Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 和 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 间形成的 Z-型异质结构, 其有效促进电子转移速率和光生电子-空穴的分离。Z-型异质结构扩展了可见光吸收波长范围(从 450nm 到 670nm), 这是由于 Ag 纳米粒子表面离子共振的结果。捕获实验证实, 在光催化降解 RhB 反应中, •O<sub>2</sub><sup>-</sup> 和空穴 h<sup>+</sup> 是主要活性物质, •OH 是次要活性物质, 并提出了增强光催化活性的机理。

**关键词:** Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>; Z-型光催化剂; 可见光; 光催化活性

**doi:** 10.11868/j.issn.1001-4381.2017.001419

**中图分类号:** O643 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2018)09-0039-07

**Abstract:** The highly efficient Z-scheme photocatalyst Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with Ag nanoparticles, as an electron mediator, was fabricated by a simple calcinations-precipitation reaction. Photocatalytic experiments of the as-prepared samples were tested by the photocatalytic oxidation degradation of RhB aqueous solution. The results show that Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composites exhibit enhanced photocatalytic activity, compared with Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. The composites exhibit the highest photocatalytic performance, when the mass ratio of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> to Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Ag is 20%, which is attributed to the formation of Z-scheme heterojunction structure between Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, thus accelerating electron transfer rate and separating efficiently the photo-generated electron-hole pairs. Meanwhile, the Z-scheme heterojunction structures extend the wavelength range of visible light absorption (from 450nm to 670nm) due to the surface plasma resonance (SPR) of Ag nanoparticles. The trapping experiment results confirm that •O<sub>2</sub><sup>-</sup> and h<sup>+</sup> are main active species, •OH plays a relatively minor role in the decomposition of RhB. A possible mechanism for enhanced photocatalytic activity of Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> heterojunction photocatalyst is proposed.

**Key words:** Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>; Z-scheme photocatalyst; visible light; photocatalytic activity

最近几十年来, 半导体材料在环境治理, 特别是在  
有机污染物降解方面的应用引起了研究人员的广泛关

注。研究比较多的半导体材料有 TiO<sub>2</sub>, ZnO, CdS,  
Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 和 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 等<sup>[1-5]</sup>。然而, 单一的半

导体材料因低的吸收系数、高的光生-电子空穴对的复合率等诸多缺点而应用受限。因此,发展复合光催化剂,特别是由两个半导体材料形成的传统异质结体系被认为是增强光催化活性的有效途径<sup>[6-8]</sup>。传统异质结复合物价带的氧化能力和导带的还原能力均比单一组分低,而两个具有不同能带的半导体结合形成 Z-型异质结结构是解决这个问题的有效途径<sup>[9-10]</sup>。Z-型异质结体系与传统异质结有类似的结构,但是二者的电子空穴迁移机理大不相同。在 Z-型异质结体系中,光生电子从低导带的半导体 B 迁移到高导带的半导体 A 的价带并复合,导致半导体 B 和 A 中分别留下高氧化能力的空穴和高还原能力的电子<sup>[11]</sup>。因此,高氧化还原能力的 Z-型异质结体系已成为当今的研究热点之一。

$\text{Ag}_2\text{CO}_3$  作为一种高效的光催化材料,在可见光降解有机污染物和分解水制氢等方面表现突出<sup>[12-13]</sup>。但是  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  具有光腐蚀性,导致了其在光催化过程中的不稳定,从而影响了其实际应用<sup>[12]</sup>。通过  $\text{TiO}_2$  或 GO 的掺杂,可以提高  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  的催化活性和稳定性<sup>[14-15]</sup>。另外,Ag 纳米粒子和  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  形成的复合物结构可以有效解决催化剂的稳定性问题。Ag/ $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  体系中,在  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  表面光还原产生的 Ag 纳米颗粒充当一个保护层,提高了  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  的光稳定性。同时,Ag 纳米颗粒强烈的 SPR 响应也能极大增强  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  光催化活性<sup>[16]</sup>。最近,具有价廉、易制备、中能带(2.7eV)、稳定等优点的  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  材料,引起了人们的广泛关注<sup>[17]</sup>。然而,纯的  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  由于高的电子/空穴对复合速率和低比表面积抑制了它的光催化性能,通过  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  和其他半导体复合形成异质结是一个有效的解决途径<sup>[18-19]</sup>。关于  $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{Ag}/\text{g-C}_3\text{N}_4$  复合物光催化剂已有研究<sup>[20]</sup>,然而其 Z-型光催化机理方面的报道较少。

本工作通过煅烧处理和沉淀反应合成了  $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{Ag}/\text{g-C}_3\text{N}_4$  Z-型光催化剂,研究了复合物的形貌、组成、微观结构,并评价了其可见光光催化性能。基于实验结果,提出  $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{Ag}/\text{g-C}_3\text{N}_4$  光催化剂的 Z-型光催化机理。

## 1 实验材料与方法

### 1.1 实验试剂及仪器

三聚氰胺和碳酸氢钠,阿拉丁试剂有限公司;盐酸,国药集团化学试剂有限公司;硝酸银,西陇化工股份有限公司;甲基橙和罗丹明 B,天津市科密欧化学试

剂有限公司。以上试剂均为分析纯,除特别说明外,不经处理直接使用。

采用 JSM-7000 场发射扫描电子显微镜 (FESEM) 对样品的形貌进行分析;选用 Nicolet 5700 型傅里叶红外光谱仪 (FT-IR) 和 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪 (XRD) 分析样品的结构及物相;样品的比表面积采用 Micromeritics ASAP 2020 氮气吸附脱附仪 (BET) 进行测试;紫外-可见漫反射吸收光谱 (UV-vis DRS) 的表征采用 UV-2550 型紫外可见漫反射光谱仪。

### 1.2 $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{Ag}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合物的制备方法

$\text{g-C}_3\text{N}_4$  的制备:将 6g 三聚氰胺完全溶解在 200mL 去离子水中,冷却后加入适量盐酸(37%),将溶液转移到 80℃ 的干燥箱中,干燥得到盐酸化的三聚氰胺,500℃ 下煅烧 2h。

$\text{Ag}_2\text{CO}_3$  制备:取 40mL 0.2mol·L<sup>-1</sup> 的  $\text{AgNO}_3$  溶液,搅拌下加入 40mL 0.1mol·L<sup>-1</sup> 的  $\text{NaHCO}_3$  溶液,生成黄色沉淀,过滤,蒸馏水洗涤 3 次,60℃ 下真空干燥 3h,产物即为  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ 。

$\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{Ag}/\text{g-C}_3\text{N}_4$  复合物的制备:称取一定量的  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  放入烧杯中,加入 0.5g  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  粉末,继续加入 9.26mL 1.5×10<sup>-2</sup>mol·L<sup>-1</sup> 的  $\text{AgNO}_3$  水溶液形成悬浊液,加入 10mL 的 20mol·L<sup>-1</sup> 甲基橙 (MO) 水溶液作电子供体。室温下强力搅拌 15min,再用 350W 的氙灯照射 1h,过滤,去离子水洗涤,在 60℃ 下真空干燥 2h。为研究  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  的掺杂量对  $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{Ag}/\text{g-C}_3\text{N}_4$  复合物催化性能的影响,将  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  与  $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{Ag}$  的质量比分别设为 0%,10%,20%,50% 和 100%,得到的产物标记为 AAC-*x*,其中 *x* 分别是 0,10,20,50 和 100。

### 1.3 光催化性能研究

在可见光下,用制备的 AAC-*x* 复合物催化降解 RhB 水溶液来评价其催化性能。室温下选用 350W 的氙灯作为光源(位于表面皿上方 30cm 处,用 420nm 的滤光片过滤)。实验步骤参考文献[21]。

### 1.4 自由基捕获实验

为了研究 AAC-*x* 复合物催化降解 RhB 水溶液过程中的主要活性物质,用 3 种不同的捕获剂进行自由基捕获实验。分别选用对苯醌 (p-BQ)、甲酸 (HCOOH) 和叔丁醇 (TBA) 作为超氧负离子 (·O<sub>2</sub><sup>-</sup>)、空穴 (h<sup>+</sup>) 和羟基自由基 (·OH) 的捕获剂。称取 0.04g AAC-*x* 复合物进行镀膜后,加入 30mL 1.0×10<sup>-5</sup>mol·L<sup>-1</sup> 的 RhB 溶液和一定量的捕获剂。其后的步骤与光催化实验相同。

2 结果与分析

2.1 相结构

图 1 是  $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{Ag}/\text{g-C}_3\text{N}_4$  复合物和纯  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  的 XRD 谱图。可知,纯的  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  特征衍射峰出现在  $13.1^\circ$  和  $27.4^\circ$  处,分别对应  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  (100) 和 (002) 面衍射峰(JCPDS No. 87-1526)。样品 AAC-0 对应  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  (JCPDS No. 26-0339) 的 6 个峰被检测到,  $18.5^\circ$ ,  $20.5^\circ$ ,  $32.6^\circ$ ,  $33.7^\circ$ ,  $37.7^\circ$ ,  $39.6^\circ$  分别对应 (020), (110), (101), (130), (200), (031) 晶面<sup>[22]</sup>。随着  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  的添加,在  $27.4^\circ$  出现了 1 个峰,这和  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  (JCPDS No. 87-1526) 的 (002) 晶面相匹配。进一步观察发现,随着  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  的增加,  $27.4^\circ$  处的衍射峰逐渐增强;同时,  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  在  $32.5^\circ$  处的衍射峰强度逐渐减弱。为了更清楚地观察  $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{Ag}/\text{g-C}_3\text{N}_4$  复合物中 Ag 的 XRD 谱图,图 1 中的插图给出了  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ , AAC-0 和 AAC-20 样品在  $37.0^\circ \sim 39.0^\circ$  的放大 XRD 谱图。与  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  不同的是, AAC-0 和 AAC-20 样品在  $38.1^\circ$  出现弱的衍射峰,这归因于 Ag 的存在,对应于面心立方相 Ag(JCPDS No. 65-2871) 的 (111) 晶面。值得注意的是,在  $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{Ag}/\text{g-C}_3\text{N}_4$  复合物的 XRD 谱图中

$\text{g-C}_3\text{N}_4$  的衍射峰强度都很弱,这是由于低的掺杂量和弱的晶化导致的。

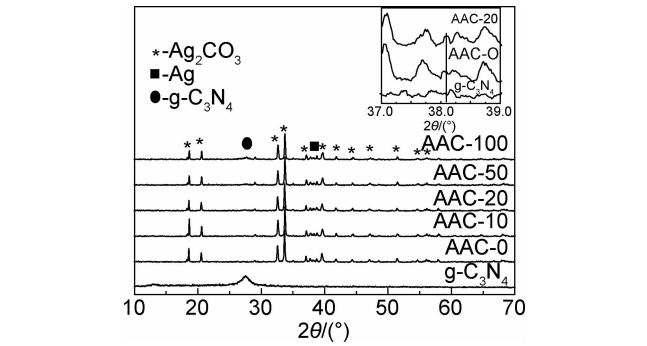


图 1 样品的 XRD 图  
Fig. 1 XRD patterns of the samples

2.2 SEM 分析

图 2 为复合物 AAC-0 和 AAC-20 样品的 FESEM 图。可以看到,样品 AAC-0 呈棒状,颗粒的平均直径为  $0.2 \sim 0.5 \mu\text{m}$ ,表面相对光滑。当添加  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  质量比达到 20% 时,所制备的 AAC-20 样品的形貌和微粒的平均直径没有明显变化,但是表面相对比较粗糙,有许多小的不规则的小颗粒。这是因为  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  附着在  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  表面而造成的。

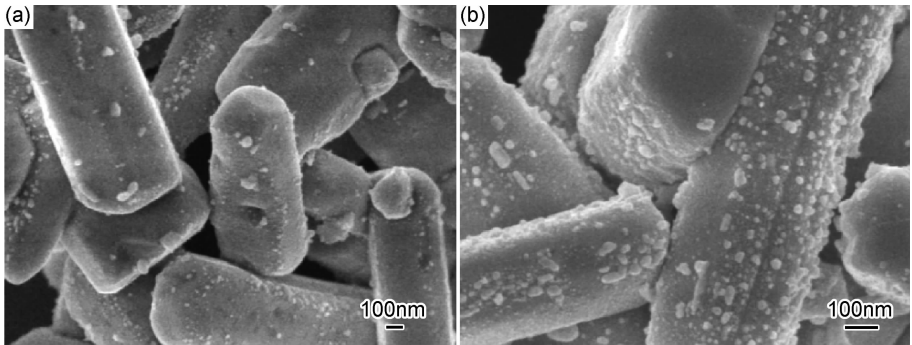


图 2 复合物 AAC-0(a)和 AAC-20(b)的场发射扫描电子显微镜图  
Fig. 2 FESEM images of the composites AAC-0(a) and AAC-20(b)

2.3 BET 比表面积和孔径分布

为了研究  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  对  $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{Ag}/\text{g-C}_3\text{N}_4$  复合物比表面积和孔尺寸分布的影响,进行了氮气吸附-脱附实验,结果如图 3 所示。从图 3(a)可以看出,添加  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  的所有样品的氮气吸附-脱附等温线都是典型的 IV 型和  $\text{H}_3$  型(IUPAC 分类)滞后回环线( $P/P_0 > 0.4$ )<sup>[23-24]</sup>,表明材料存在介孔,介孔可能是由原始粒子团聚而成<sup>[13]</sup>。采用 BJH 方法,由吸附等温线计算孔尺寸分布,在图 3(b)中样品 AAC-20 的孔尺寸集中在  $28.8\text{nm}$ 。表 1 为  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  含量对 AAC- $x$  复合物物理性质的影响。可以看出,随着  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  含量的增加,样

品 AAC- $x$  的比表面积增大,这是由于  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  具有高的比表面积( $49.46\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )。样品 AAC-20 的比表面积是  $4.04\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,明显比不添加  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  的样品 AAC-0 的比表面积( $1.07\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )大,且样品 AAC-20 的孔体积是  $0.0189\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ,比样品 AAC-0 孔体积( $0.0023\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )大很多。通常,大的比表面积和孔体积更有利于吸附,并为有机染料提供更多的反应位点,因此会有比较高的催化活性。然而,样品 AAC-50 具有较大的比表面积( $6.09\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ),但其光催化效果并不是最高的,这说明高比表面积并不是决定高光催化性能的唯一标准。

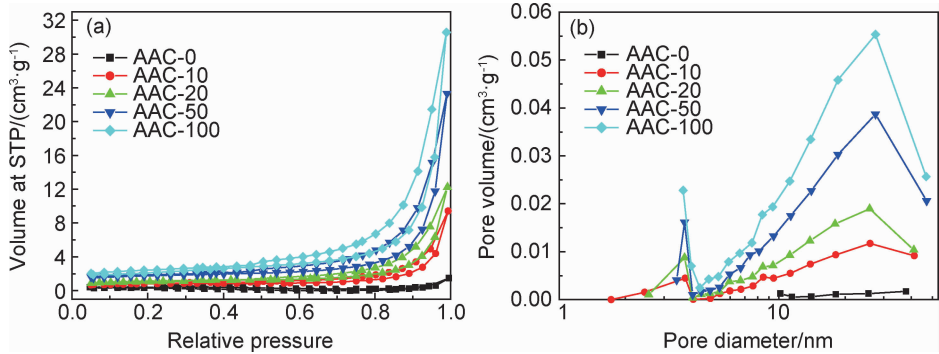


图 3 AAC-*x* 复合物的氮气吸附-脱附等温线(a)及相应的孔径分布曲线(b)

Fig. 3 Nitrogen adsorption-desorption isotherms(a) and the corresponding pore size distribution curves(b) of AAC-*x* composites

表 1  $g-C_3N_4$  含量对 AAC-*x* 复合物物理性质的影响  
Table 1 Effects of  $g-C_3N_4$  content on physical properties of AAC-*x* composites

Sample	Surface area/ ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	Pore volume/ ( $cm^3 \cdot g^{-1}$ )	Pore size/nm
AAC-0	1.07	0.0023	8.6
AAC-10	2.96	0.0146	19.7
AAC-20	4.04	0.0189	28.8
AAC-50	6.09	0.0361	23.7
AAC-100	7.17	0.0473	26.4
$g-C_3N_4$	49.46	0.3600	29.1

2.4 紫外-可见漫反射光谱分析

光催化剂的光催化活性与光吸收性能密切相关，通常 UV-vis DRS 用来说明所制备光催化剂的光学性质。图 4 为样品的紫外-可见漫反射吸收光谱图。可知，纯  $g-C_3N_4$ ， $Ag_2CO_3$  和  $Ag_2CO_3/Ag/g-C_3N_4$  复合物在 400~700nm 均显示了强吸收，尤其是 AAC-20 具有最高的光吸收。从图 4 中插图可以看出，在 500nm 附近出现 1 个单峰，这也验证了通过还原  $AgNO_3$  的方法能够成功得到金属 Ag 纳米颗粒<sup>[25]</sup>。在可见光照射下，Ag 纳米颗粒发生表面等离子体共振，提高了对可见光的响应，吸收强度也显著提高。然而光吸收并不是随着  $g-C_3N_4$  含量呈线性变化，广泛区

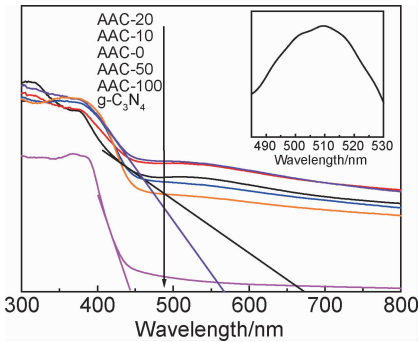


图 4 样品的紫外-可见漫反射吸收光谱图

Fig. 4 UV-vis absorption spectra for the samples

域内光吸收强度和带隙区吸收边的非线性改变偏离了机械频谱叠加原理<sup>[26-27]</sup>。这是由于 UV-vis DRS 揭示表面吸附的信息，但是异质结表面上  $g-C_3N_4$  仅仅有一小部分能被 UV-vis DRS 检测到<sup>[28]</sup>。结果是异质结能够明显改变  $Ag_2CO_3$  的光学性质，适当的  $g-C_3N_4$  含量能提高光吸收强度。在光催化反应中，光吸收性能对样品的光催化性能至关重要。因此，合成的 AAC-20 光催化剂具有优良的光催化活性。

2.5 光催化活性和稳定性

在可见光照射下，利用 AAC-*x* 复合物降解 RhB 水溶液表观速率常数 *k* 来评价其光催化性能。图 5 为 AAC-*x* 复合物和  $g-C_3N_4$  降解 RhB 水溶液的表观速率常数 *k* 对比图。可以看出，制备的 AAC-20 复合物 ( $k=35.32 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ) 显示出最高的光催化活性。AAC-20 复合物降解 RhB 水溶液吸光度随照射时间变化结果如图 6 所示。观察到在 552nm 的吸收峰会随着光照时间的延长慢慢降低。并且在可见光下照射 90min 后，超过 96% 的 RhB 被降解。

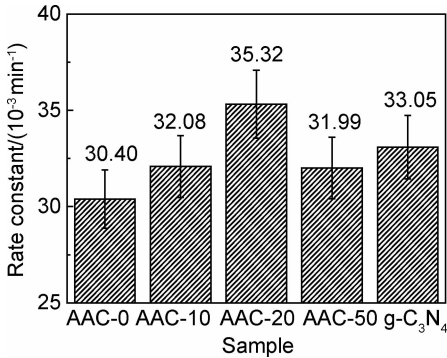


图 5 AAC-*x* 复合物和  $g-C_3N_4$  降解 RhB 水溶液的表观速率常数 *k* 对比图

Fig. 5 Corresponding the apparent rate constant *k* for degradation of RhB aqueous solution of AAC-*x* composites and  $g-C_3N_4$

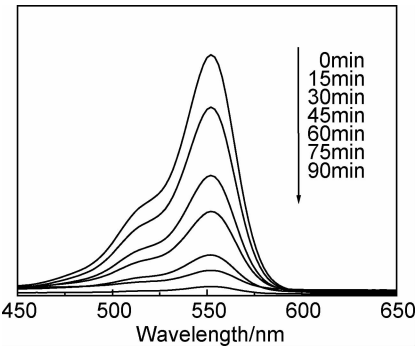


图 6 AAC-20 复合物降解 RhB 水溶液吸光度随照射时间的变化

Fig. 6 Adsorption peak changes for degradation of RhB aqueous solution of AAC-20 composites with increasing of irradiation time

为了评价所制备样品的稳定性,对 AAC-20 复合物可见光降解 RhB 进行循环实验,结果见图 7。随着循环次数的增加,光催化活性基本保持不变,表明 AAC-20 光催化剂在光催化反应中拥有很好的稳定性。因此,所制备的 AAC- $x$  复合物将在可见光催化的环境污染治理中得到广泛应用。

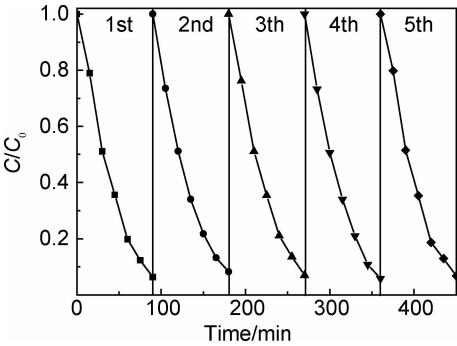


图 7 AAC-20 复合物可见光降解 RhB 的循环实验

Fig. 7 Cycle experiments of AAC-20 composites for degradation of RhB under visible light irradiation

2.6 光催化机理

为了进一步研究  $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{Ag}/\text{g-C}_3\text{N}_4$  复合物在催化反应中产生的活性物质,在 AAC-20 复合物降解 RhB 时分别添加  $\text{HCOOH}$ ,  $\text{p-BQ}$  和 TBA 用来捕获  $\text{h}^+$ ,  $\cdot\text{O}_2^-$  和  $\cdot\text{OH}$ , 如图 8 所示。当加入  $\text{p-BQ}$  和  $\text{HCOOH}$  时,样品的催化活性明显降低,表明  $\cdot\text{O}_2^-$  和  $\text{h}^+$  是降解 RhB 的主要活性物质;TBA 对 RhB 的降解只有轻微的影响,表明  $\cdot\text{OH}$  在 RhB 的降解过程中仅有相对较小的作用,是次要活性物质。

在可见光照射下,  $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{Ag}/\text{g-C}_3\text{N}_4$  复合物的光催化机理如图 9 所示。  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  和  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  的带隙分别是 2.37eV 和 2.67eV。因此  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  和  $\text{g-C}_3\text{N}_4$

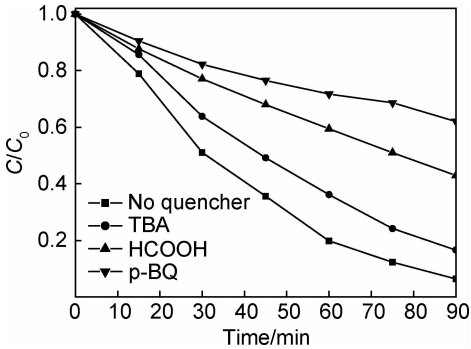


图 8 不同捕获剂对 AAC-20 复合物降解 RhB 的影响  
Fig. 8 Effects of different scavengers on degradation of RhB of AAC-20 composites

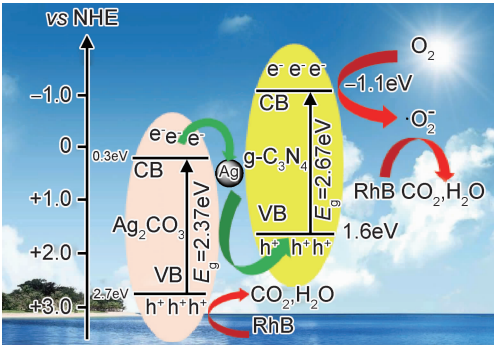


图 9  $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{Ag}/\text{g-C}_3\text{N}_4$  复合物光催化机理图

Fig. 9 Schematic diagram for the photocatalytic mechanism of the  $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{Ag}/\text{g-C}_3\text{N}_4$  composites

都会被激发。由于  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  导带值(0.3eV)比氧的还原电位  $E_0(\text{O}_2/\cdot\text{O}_2^-) = -0.046\text{eV}$  更正<sup>[21]</sup>,  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  导带上的电子不能还原氧,即不能产生超氧负离子( $\cdot\text{O}_2^-$ ),因此电子不能从  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  转移到  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  上,而是通过肖特基势垒,从  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  导带上迁移到金属银,并且电子在这个过程中的传输速率比  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  的导带和价带上电子-空穴之间的复合更快<sup>[29]</sup>。  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  的导带值(-1.1eV)比氧的还原电位更负,可以直接还原氧,从而产生超氧负离子( $\cdot\text{O}_2^-$ )。同时,在  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  的 VB 上的空穴( $\text{h}^+$ )具有强的氧化能力,可直接氧化有机染料分子。  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  和  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  间形成 Z-型异质结构,提高了光生载流子的分离效率,Ag 作为电荷传输位点,有助于增强界面之间电荷的传输和分离。且在氧化还原反应中,  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  的光生电子还原能力和  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  的光生空穴氧化能力都增强。捕获实验也证实,  $\cdot\text{O}_2^-$  和  $\text{h}^+$  在降解 RhB 过程中是主要的活性物质,  $\cdot\text{OH}$  是次要活性物质。

3 结论

(1)通过煅烧处理和沉淀反应合成了以 Ag 纳米

粒子为电子媒介的 Z-型光催化剂  $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{Ag}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 。在可见光照射下,降解 RhB 水溶液方面显示出极好的催化性能。

(2)  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  的含量对 Z-型光催化剂的催化能力有重要影响。 $\text{g-C}_3\text{N}_4$  与  $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{Ag}$  的质量比为 20% 时, AAC-20 复合物呈现出最好的催化性能,这是由于  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  和  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  间形成的 Z-型异质结构提高了光生载流子的分离效率。同时, Ag 作为电荷传输位点,有助于增强界面之间电荷的传输和分离。

(3) 捕获实验结果表明,在光催化降解 RhB 反应中,  $\cdot\text{O}_2^-$  和  $\text{h}^+$  是主要的活性物质,  $\cdot\text{OH}$  是次要活性物质。

### 参考文献

- [1] RAN J R, YU J G, JARONIEC M.  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  modified CdS nanorods for highly efficient visible-light-driven photocatalytic  $\text{H}_2$  generation[J]. *Green Chemistry*, 2011, 13: 2708-2713.
- [2] 刘欣伟, 陈勇, 陈昌兵, 等. N 掺杂纳米  $\text{TiO}_2$ /电气石复合材料的制备及其光催化性能[J]. *材料工程*, 2016, 44(6): 104-109.  
LIU X W, CHEN Y, CHEN C B, et al. Preparation and photocatalytic activity of nitrogen-doped nano  $\text{TiO}_2$ /tourmaline composites[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2016, 44(6): 104-109.
- [3] 刘阳龙, 郑玉婴, 曹宁宇, 等. 水热法合成铁掺杂的硫化镉及光催化性能[J]. *材料工程*, 2017, 45(10): 12-17.  
LIU Y L, ZHENG Y Y, CAO N N, et al. Synthesis and photocatalytic activity of iron doped CdS by hydrothermal method[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2017, 45(10): 12-17.
- [4] 赵燕茹, 马建中, 刘俊莉. 可见光响应型  $\text{ZnO}$  基纳米复合光催化材料的研究进展[J]. *材料工程*, 2017, 45(6): 129-137.  
ZHAO Y R, MA J Z, LIU J L. Research progress on visible-light responding  $\text{ZnO}$ -based nanocomposite photocatalyst[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2017, 45(6): 129-137.
- [5] YU J G, YU X X, HUANG B B, et al. Hydrothermal synthesis and visible-light photocatalytic activity of novel cage-like ferric oxide hollow spheres[J]. *Crystal Growth Design*, 2009, 9(3): 1474-1480.
- [6] LIU Z F, ZHAO Z G, MIYAUCHI M. Efficient visible light active  $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{WO}_3$  based composite photocatalysts: effect of interfacial modification[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113: 17132-17137.
- [7] HE Y M, CAI J, LI T T, et al. Efficient degradation of RhB over  $\text{GdVO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$  composites under visible-light irradiation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 215/216: 721-730.
- [8] LI T T, ZHAO L H, HE Y M, et al. Synthesis of  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SmVO}_4$  composite photocatalyst with improved visible light photocatalytic activities in RhB degradation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, 129: 255-263.
- [9] SONG Z, HE Y Q. Novel  $\text{AgCl}/\text{Ag}/\text{AgFeO}_2$  Z-scheme heterostructure photocatalyst with enhanced photocatalytic and stability under visible light[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 420: 911-918.
- [10] GONG Y, QUAN X, YU H T, et al. Synthesis of Z-scheme  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4/\text{Ag}/\text{g-C}_3\text{N}_4$  composite with enhanced visible-light photocatalytic activity for 2, 4-dichlorophenol degradation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 219: 439-449.
- [11] LOW J X, CHENG B, YU J G. Surface modification and enhanced photocatalytic  $\text{CO}_2$  reduction performance of  $\text{TiO}_2$ : a review[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 392: 658-686.
- [12] DAI G P, YU J G, LIU G. A new approach for photocorrosion inhibition of  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  photocatalyst with highly visible-light-responsive reactivity[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116: 15519-15524.
- [13] YANG X F, LI R, WANG Y Q, et al. Solvent-induced controllable synthesis of recyclable  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  catalysts with enhanced visible light photocatalytic activity [J]. *Ceramics International*, 2016, 42, 13411-13420.
- [14] YU C L, WEI L F, CHEN J C, et al. Enhancing the photocatalytic performance of commercial  $\text{TiO}_2$  crystals by coupling with trace narrow-band-gap  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53: 5759-5766.
- [15] DAI G P, LIU S Q, LIANG Y, et al. Fabrication of a nano-sized  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ /reduced graphene oxide photocatalyst with enhanced visible-light photocatalytic activity and stability[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(65): 34226-34231.
- [16] CHEN L, YANG S D, HAO B, et al. Preparation of fiber-based plasmonic photocatalyst and its photocatalytic performance under the visible light[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 166/167: 287-294.
- [17] WANG X C, MAEDA K, THOMAS A, et al. A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light[J]. *Nature Materials*, 2009, 8: 76-80.
- [18] WANG X C, BLECHERT S, ANTONIETTI M. Polymeric graphitic carbon nitride for heterogeneous photocatalysis[J]. *ACS Catalysis*, 2012, 2(8): 1596-1606.
- [19] YAN S C, LI Z S, ZOU Z G. Photodegradation performance of  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  fabricated by directly heating melamine[J]. *Langmuir*, 2009, 25: 10397-10401.
- [20] XU H, SONG Y X, SONG Y H, et al. Synthesis and characterization of  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}_2\text{CO}_3$  with enhanced visible-light photocatalytic activity for the degradation of organic pollutants[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(65): 34539-34547.
- [21] HAO R R, WANG G H, TANG H, et al. Template-free preparation of macro/mesoporous  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$  heterojunction photocatalysts with enhanced visible light photocatalytic activity[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 187: 47-58.
- [22] TONDA S, KUMAR S, SHANKER V. *In situ* growth strategy for highly efficient  $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$  hetero/nanojunctions with enhanced photocatalytic activity under sunlight irradiation[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2015, 3(2): 852-861.
- [23] YU J G, YU H G, CHENG B, et al. Enhanced photocatalytic activity of  $\text{TiO}_2$  powder (P25) by hydrothermal treatment[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2006, 253: 112-118.
- [24] LIANG Q H, SHI Y, MA W J, et al. Large-scale preparation and

- morphology-dependent photodegradation performances of mono-dispersed AgBr crystals [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2013, 455:199-205.
- [25] HU C, LAN Y Q, QU J H, et al. Ag/AgBr/TiO<sub>2</sub> visible light photocatalyst for destruction of azodyes and bacteria[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110:4066-4072.
- [26] PRON A, REGHU R R, RYBAKIEWICZ R, et al. Triarylamine substituted arylene bisimides as solution processable organic semiconductors for field effect transistors. effect of substituent position on their spectroscopic, electrochemical, structural, and electrical transport properties[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115:15008-15017.
- [27] RESTA V, LAERA A M, PISCOPIELLO E, et al. Synthesis of CdS/TiO<sub>2</sub> nanocomposites by using cadmium thiolate derivatives as unimolecular precursors[J]. *Physica Status Solidi A*, 2010, 207:1631-1635.
- [28] KONG L, JIANG Z, LAI H H, et al. Unusual reactivity of visible-light-responsive AgBr-BiOBr heterojunction photocatalysts [J]. *Journal of Catalysis*, 2012, 293:116-125.
- [29] XU M, HAN L, DONG S J. Facile fabrication of highly efficient g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ag<sub>2</sub>O heterostructured photocatalysts with enhanced visible-light photocatalytic activity[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(23):12533-12540.
- 
- 基金项目:**湖北省自然科学基金项目(2016CKC776);污染物分析与资源化技术湖北省重点实验室开放基金(PA20170210)
- 收稿日期:**2017-11-16; **修订日期:**2018-03-01
- 通讯作者:**王国宏(1968—),男,教授,博士,主要从事半导体材料的制备及应用方面的研究工作,联系地址:湖北省黄石市磁湖路 11 号湖北师范大学化学化工学院(435002),E-mail:wanggh2003@163.com
- (本文责编:王 晶)