



Ag 改性 PVA/SrTiO₃/TiO₂ 光催化材料的制备及性能

刘富华

(国投信开水环境投资有限公司, 北京 101149)

[摘要] 采用溶胶-凝胶法和化学沉淀法成功合成具有高光催化性能的可回收聚乙烯醇/钛酸锶/二氧化钛/银(PVA/SrTiO₃/TiO₂/Ag)复合材料。所合成样品通过 XRD、SEM、TEM、EDX、XPS、UV-Vis DRS、荧光分光光度计和 EPR 进行表征。结构表征结果显示其具有均匀的、分层的多孔网络结构。UV-Vis DRS 测试结果表明由于 Ag 原子的掺杂, 复合材料在紫外-可见光区域具有强烈的光吸收能力, 并且产生表面等离子共振效应。荧光分光光度计测试结果证实该复合材料有效地抑制了光生电子-空穴对的复合。对样品进行光催化活性测试, 结果证明, 在紫外光下 PVA/SrTiO₃/TiO₂/Ag 复合材料对亚甲基蓝(MB)的降解具有优异的光催化性能, 且光催化性能与初始 MB 浓度和 pH 密切相关。重复性研究表明, 该复合材料在 3 个循环后, 仍保持初始光催化降解活性的近 90%, 展现出极好的稳定性和重复使用性。

[关键词] 光催化; PVA/SrTiO₃/TiO₂/Ag; 可回收性

[中图分类号] X703; O643.36

[文献标识码] A

[文章编号] 1005-829X(2022)07-0125-08

Preparation and performance of Ag modified PVA/SrTiO₃/TiO₂ photocatalytic materials

LIU Fuhua

(SDIC Xinkai Water Environment Investment Co., Ltd., Beijing 101149, China)

Abstract: The recyclable polyvinyl alcohol/strontium titanate/titanium dioxide/silver(PVA/SrTiO₃/TiO₂/Ag) composite with high photocatalytic performance was successfully synthesized by sol-gel method and chemical precipitation method. The synthesized samples were characterized by XRD, SEM, TEM, EDX, XPS, UV-Vis DRS, fluorescence spectrophotometer and EPR. The structural characterization results showed that the PVA/SrTiO₃/TiO₂/Ag composite had a uniform, layered porous network structure. UV-Vis DRS showed that due to the doping of Ag atoms, the composite had strong light absorption in the ultraviolet and visible region and surface plasmon resonance effect. Fluorescence spectrophotometer test results confirmed that the composite material effectively inhibited the recombination of photogenerated electron-hole pairs. The samples were tested for photocatalytic activity, and the result showed that the PVA/SrTiO₃/TiO₂/Ag composite had excellent photocatalytic performance for the degradation of methylene blue (MB) under ultraviolet light. The photocatalytic performance was closely related to the initial MB concentration and pH. Repeated studies showed that the composite retained nearly 90% of the initial photocatalytic degradation performance after three cycles, exhibiting excellent stability and reusability.

Key words: photocatalyst; PVA/SrTiO₃/TiO₂/Ag; recyclability

全球研究人员一直致力于开发和改进一种更有效的方法来处理日益严重的有机染料污染。光催化以半导体为光催化剂, 能有效脱色并去除广泛的有机污染物, 已成为环境污染物处理的研究热点^[1-5]。二氧化钛(TiO₂)具有很强的氧化性、化学稳定性并且无毒性, 是目前最受欢迎的光催化材料之一。然

而, 二氧化钛有一些缺点, 如光生电子-空穴对的复合率高、太阳能的利用率低、回收再利用能力差。研究人员为进一步提高其光催化活性做了大量工作, 如采用金属复合^[5-8]、与非金属物质结合^[9-11]等方法对其进行改性。钛酸锶(SrTiO₃)作为一种带隙为 3.2 eV 的光催化剂, 由于具有优异的物理化学性质、

制备容易、成本低廉等优点,在光催化领域得到广泛应用^[8,12-15]。L. T. M. OANH等^[15]通过水热法制备了SrTiO₃/TiO₂,其已被证明具有良好的光催化性能。为进一步提高SrTiO₃/TiO₂催化活性,本研究拟对其进行贵金属纳米粒子的掺杂。银纳米颗粒具有良好的导电性,便于光生电子的迁移,能有效改善光催化性能^[5,11],因此,可用银纳米颗粒对SrTiO₃/TiO₂进行掺杂改性。

在废水处理过程中,纳米颗粒容易发生不可逆团聚,导致活性位点和光催化性能下降,并且难以从反应混合物中回收和纯化。因此,将纳米粒子固定在透明基材上是改善材料性能的有效途径。聚乙烯醇(PVA)具有良好的力学性能、生物相容性和无毒性,具有显著的实用价值^[11,16-18]。高透明度的三维结构的PVA是纳米粒子的理想载体。

本研究拟制备PVA/SrTiO₃/TiO₂/Ag复合材料,并在紫外光(254 nm)下测试该材料对亚甲基蓝(MB)的光催化性能。

1 实验部分

1.1 实验材料

聚乙烯醇(PVA)、戊二醛(GA)、偏钛酸、聚乙二醇-20000(PEG-20000)、草酸铵[(NH₄)₂C₂O₄]、六水合氯化锶(SrCl₂·6H₂O)、硝酸银(AgNO₃)、乙醇(质量分数99.5%)、盐酸(HCl)、氨溶液(质量分数25%)、亚甲基蓝(MB)、氢氧化钠(NaOH),均购自天津大茂化学试剂厂。所有试剂使用前均未进一步纯化。

1.2 SrTiO₃/TiO₂/Ag及SrTiO₃/TiO₂复合材料的合成

SrTiO₃/TiO₂/Ag依如下步骤进行制备:(1)将1.8 g偏钛酸缓慢加入到含有0.2 g PEG-20000、3.5 g SrCl₂·6H₂O和0.24 g AgNO₃的100 mL水溶液中,并混合均匀。随后将100 mL含3.4 g (NH₄)₂C₂O₄的水溶液和10 mL氨水缓慢加入其中。接下来用氨溶液调节溶液pH到9.0,采用磁力搅拌器以500 r/min的速度搅拌样品1 h。然后将混合物置于烘箱中并在80 °C下老化20 h,过滤沉淀,去离子水洗涤3次,100 °C干燥。将干燥后的物料放入马弗炉中,500 °C焙烧2 h,800 °C焙烧4 h,获得SrTiO₃/Ag材料。(2)取0.5 g的SrTiO₃/Ag材料分散于30 mL乙醇中,逐滴加入1 mL钛酸四丁酯,磁力搅拌(500 r/min)30 min。随后在相同转速下,逐滴加入2 mL去离子水,之后离心

并用去离子水洗涤3次,100 °C干燥,随后放入马弗炉中,500 °C焙烧3 h,获得SrTiO₃/TiO₂/Ag复合材料。

SrTiO₃/TiO₂材料的制备方法除不加AgNO₃外,步骤同上。

1.3 PVA/SrTiO₃/TiO₂/Ag复合材料的合成

取1.0 g制备的SrTiO₃/TiO₂/Ag复合材料完全分散在30 mL去离子水中。将2.00 g PVA转移到SrTiO₃/TiO₂/Ag复合材料悬浮液中,90 °C下搅拌溶解。待PVA完全溶解后,在连续搅拌下缓慢加入4.10 mL GA(稀释至25%),再加入HCl调节pH至4,然后在45 °C烘箱中加热8 h,过滤沉淀,采用乙醇洗涤1次,再用去离子水洗涤3次,80 °C干燥12 h,最终得到PVA/SrTiO₃/TiO₂/Ag复合材料。

1.4 表征

采用X射线衍射仪(XRD, D8 Advance, 德国布鲁克),使用Cu K_α辐射源确定样品的相组成和晶体结构。采用扫描电子显微镜(SEM, Sigma 300, 德国蔡司)、透射电子显微镜(TEM, FEI Tecnai F20, 美国)和能量色散X射线(EDX)光谱仪观察样品的形貌和微观结构。采用X射线光电子能谱(XPS, ESCALB 250XI, 美国赛默飞)分析表面元素的化学状态。采用紫外-可见分光光度计(UV-vis DRS, UV3600, 日本岛津)测量紫外-可见吸收光谱。采用配备254 nm激发波长的荧光分光光度计(Gangdong F-320, 天津港东科技股份有限公司, 中国)测定光致发光(PL)光谱。采用顺磁共振波谱仪(EPR, EMX-plus, 德国布鲁克)测试活性物质。

1.5 光催化活性测试

在配备有紫外灯(14 W, 254 nm, 飞利浦)的光催化反应器中测试复合材料的光催化活性。将MB溶液装入反应器中,取一定量的催化剂分散在MB溶液中,在暗处搅拌30 min,使染料和催化剂达到吸附-解吸平衡。通过722G紫外-可见分光光度计(日本)在665 nm处测试溶液吸光度,随后打开紫外灯,每20 min提取1次反应溶液进行吸光度测试。溶液中MB的残留质量浓度 C_t 采用标准曲线法确定,MB在溶液中的脱色率依照公式 $\eta = (C_0 - C_t)/C_0 \times 100\%$ 进行计算,其中 C_0 和 C_t 分别为MB溶液的初始质量浓度和反应 t 时刻质量浓度^[15-17]。采用Langmuir-Hinshelwood准一级反应研究MB溶液的光催化动力学,其反应模型为 $\ln(C_0/C_t) = k_{app} \times t$,其中 C_0 和 C_t 分别

为吸附-解吸平衡时和紫外照射时间 t 下 MB 溶液的质量浓度, k_{app} 为表观常数^[6,11,17]。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

通过 XRD 表征 SrTiO₃/TiO₂、SrTiO₃/TiO₂/Ag 和 PVA/SrTiO₃/TiO₂/Ag 的晶体结构, 结果见图 1。

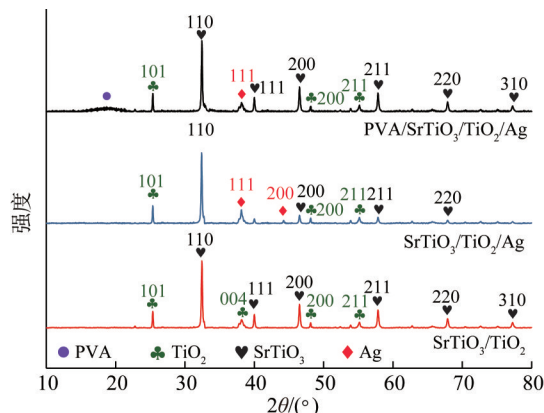


图1 SrTiO₃/TiO₂、SrTiO₃/TiO₂/Ag 和 PVA/SrTiO₃/TiO₂/Ag 的 XRD

Fig. 1 XRD of SrTiO₃/TiO₂, SrTiO₃/TiO₂/Ag and PVA/SrTiO₃/TiO₂/Ag

由图 1 可知, SrTiO₃/TiO₂ 复合材料的谱图中 2θ 为 25.3°、37.8°、48.1° 和 55.1° 的峰与 PD#21-1272 匹配良好, 分别对应锐钛矿 TiO₂ 的 (101)、(004)、(200) 和 (211) 面^[7-9,15]; 2θ 为 32.4°、39.9°、46.5°、57.8°、67.8° 和 77.2° 的峰与 PDF#35-0734 匹配良好, 对应着 SrTiO₃ 的 (110)、(111)、(200)、(211)、(220) 和 (310) 面^[12-15]。在 Ag 改性 SrTiO₃/TiO₂ 后复合材料的 XRD 谱图中, 于 2θ 为 38.1° 和 44.3° 处观察到 Ag 的 (111) 和 (200) 面 (PDF#04-0783)^[5,11], 证实 Ag 纳米颗粒成功复合在 SrTiO₃/TiO₂ 复合材料上。PVA/SrTiO₃/TiO₂/Ag 复合材料的 XRD 谱图中, 2θ 为 19.2° 处的峰对应于 PVA (101) 面^[17-18], 同时其他材料的晶面也被观察到, 表明 PVA/SrTiO₃/TiO₂/Ag 复合材料制备成功。

2.2 SEM 和 TEM 分析

通过场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM) 和透射电子显微镜 (TEM) 研究 PVA、SrTiO₃/TiO₂、SrTiO₃/TiO₂/Ag 和 PVA/SrTiO₃/TiO₂/Ag 的形貌和结构, 结果见图 2。

由图 2(a) 可知, PVA 具有多孔的均匀分层网络结构, 为复合材料的负载提供了巨大的比表面积和空间; 由图 2(b) 可知, 复合材料 SrTiO₃/TiO₂/Ag 中纳米颗粒大小均匀且团聚在一起, 粒径大小约为 30 nm; 由

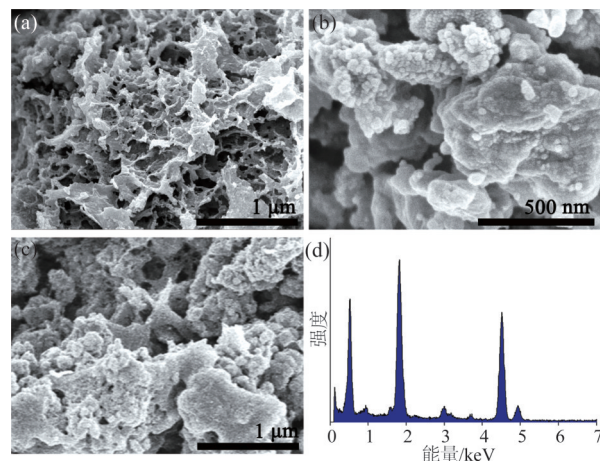


图2 PVA(a)、SrTiO₃/TiO₂/Ag(b) 和 PVA/SrTiO₃/TiO₂/Ag(c) 的 SEM 和 PVA/SrTiO₃/TiO₂/Ag(d) 的 EDX 光谱

Fig. 2 SEM of PVA(a), SrTiO₃/TiO₂/Ag(b) and PVA/SrTiO₃/TiO₂/Ag(c), and EDX spectroscopy of PVA/SrTiO₃/TiO₂/Ag(d)

图 2(c) 可知, 经过 PVA 修饰后, PVA/SrTiO₃/TiO₂/Ag 复合材料呈现出一个独特的网络结构, SrTiO₃/TiO₂/Ag 中纳米粒子与 PVA 紧密结合, SrTiO₃/TiO₂/Ag 复合材料的大部分表面暴露在外, 有利于其活性位点对光的响应; 由图 2(d) 可知, PVA/SrTiO₃/TiO₂/Ag 复合材料由 C、Sr、Ti、O 和 Ag 元素组成, 再次证实 PVA/SrTiO₃/TiO₂/Ag 复合材料的成功制备。

2.3 XPS 分析

通过 X 射线光电子能谱研究 PVA/SrTiO₃/TiO₂/Ag 表面元素的化学状态, 结果见图 3。

由图 3 可知, XPS 测量光谱显示出 C 1s、O 1s、Ti 2p、Sr 3d、Ag 3d 的峰 [图 3(a)]。C 1s 光谱 [图 3(b)] 显示 4 个结合能峰, 位于 283.5、284.8、286.2、287.3 eV 处, 分别归因于 C—C、C—H、C—O、C=O 键^[17]; O 1s 光谱 [图 3(c)] 显示 529.0 eV 和 531.3 eV 处的 2 个峰, 它们分别归属于晶格氧 (O_L) 和表面羟基 (O_{OH})^[19-20]; Ti 2p 光谱 [图 3(d)] 显示 2 个典型的峰, 表明 Ti 2p_{3/2} 和 Ti 2p_{1/2} 峰位于结合能 458.6 eV 和 463.8 eV^[6,12-14] 处; 图 3(e) 分别显示了在 134.4 eV 和 132.6 eV 处的 Sr 3d_{3/2} 和 Sr 3d_{5/2} 峰^[12-14,19]; 图 3(f) 分别显示了在 373.9 eV 和 367.9 eV 处的 Ag 3d_{3/2} 和 Ag 3d_{5/2} 峰^[5,19]。

2.4 UV-Vis DRS 和 PL 分析

实验研究了 SrTiO₃/TiO₂、SrTiO₃/TiO₂/Ag 和 PVA/SrTiO₃/TiO₂/Ag 的 UV-Vis DRS 光谱及在激发波长 254 nm 处的 TiO₂、SrTiO₃/TiO₂、SrTiO₃/TiO₂/Ag 和 PVA/SrTiO₃/TiO₂/Ag 的光致发光 (PL) 光谱, 结果见图 4。

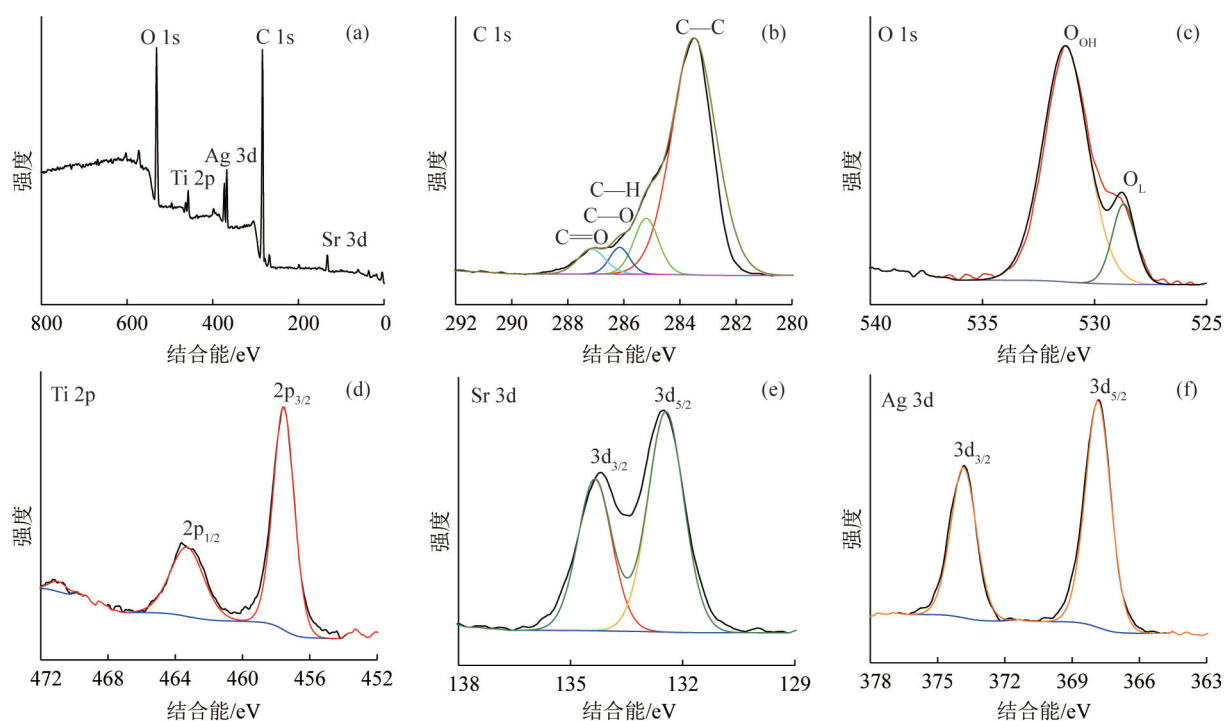
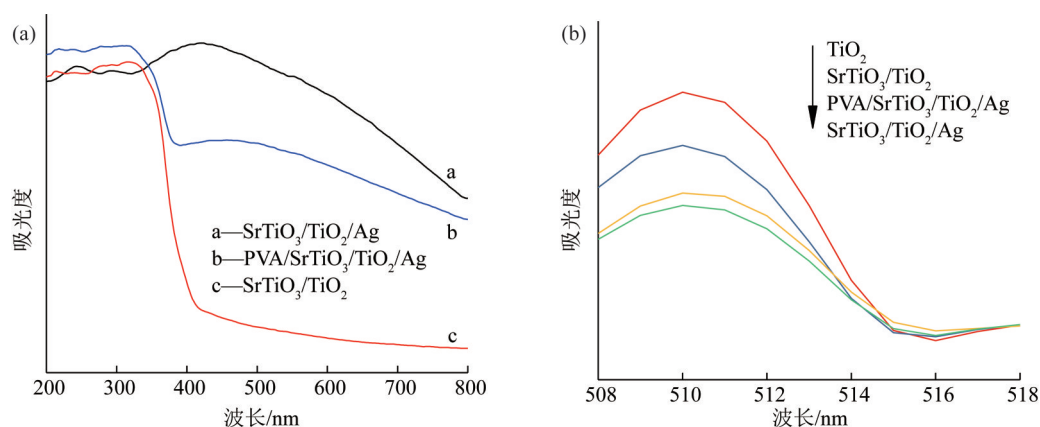
图3 PVA/SrTiO₃/TiO₂/Ag的XPSFig. 3 The XPS spectrum of PVA/SrTiO₃/TiO₂/Ag

图4 UV-Vis DRS和PL分析

Fig. 4 UV-Vis DRS and PL analysis

由图4(a)可知, SrTiO₃/TiO₂在紫外光波长范围内有一定的吸光度。与SrTiO₃/TiO₂相比, SrTiO₃/TiO₂/Ag复合材料吸光度更强, 吸收曲线有明显红移, 光响应范围延伸至可见光区, 有利于提高太阳能的利用率, 这是因为银纳米颗粒具有良好的导电性, 便于光催化剂光激发电子的迁移从而有效改善光学性能^[12], 同时, 金属银具有表面等离子体共振效应, 可将SrTiO₃/TiO₂/Ag复合材料的光响应范围扩展至可见光区^[19]。相比SrTiO₃/TiO₂/Ag复合材料, PVA/SrTiO₃/TiO₂/Ag复合材料在可见光范围内显示出相

对较弱的吸光度, 但仍然呈现出高的吸光度, 这是因为载体PVA的复合导致了SrTiO₃/TiO₂/Ag复合材料表面的暴露面积和活性位点数量的减少^[16-18], 但影响程度有限。

图4(b)中, 较高的PL强度意味着高的光生电子-空穴对的复合率^[8, 12, 15, 17], 箭头表示不同材料的PL强度沿着箭头方向减少。TiO₂在光激发下具有一定的PL强度, 而SrTiO₃/TiO₂的PL强度相对较弱。这意味着SrTiO₃/TiO₂具有相对较低的光生电子-空穴对的复合率, 这可能与SrTiO₃和TiO₂之间形成的

异质结有关^[15]。Ag 改性 SrTiO₃/TiO₂ 后的复合材料具有更低 PL 强度, 这个结果证实 Ag 纳米颗粒的复合能够提高光催化剂光生载流子的分离效率, 进而改善光催化性能。PVA/SrTiO₃/TiO₂/Ag 的 PL 强度略高于 SrTiO₃/TiO₂/Ag, 这表明与 PVA 的复合仅有限地降低了光生载流子的分离效率。

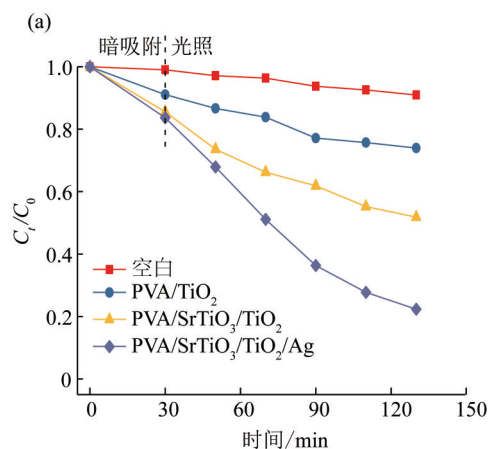


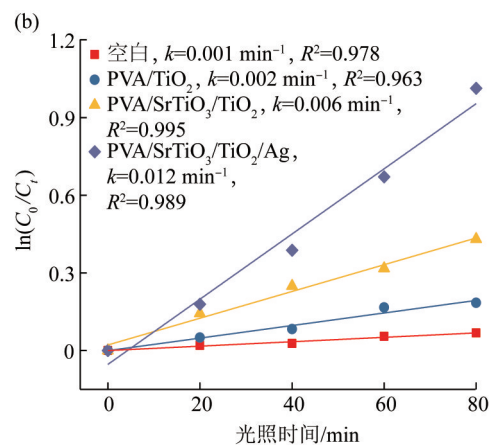
图5 不同催化剂对 MB 降解的催化性能 (a) 和相应的光催化动力学 (b)

Fig. 5 Catalytic performance of different catalysts for MB degradation (a) and corresponding photocatalytic kinetics (b)

由图 5(a) 可知, PVA/TiO₂ 的催化活性较之于 PVA/SrTiO₃/TiO₂ 复合材料来讲相对较弱, 这是因为 SrTiO₃ 和 TiO₂ 不仅可以单独吸收光子产生活性物种, 还可以通过接触形成异质结, 有利于催化剂表面光生电子的转移。Ag 改性 PVA/SrTiO₃/TiO₂ 复合材料表现出最佳的光催化性能, 这是因为银纳米颗粒优异的导电性能可促进光生电子的转移, 延长电子寿命, 抑制电子-空穴对的快速复合^[5]。在紫外光下, MB 在不同催化剂下的相应光催化降解动力

2.5 光催化性能

紫外光照射下, 在 pH=7 条件下向 80 mL 初始质量浓度为 20 mg/L 的 MB 溶液中投加 0.15 g 催化剂, 研究 TiO₂、SrTiO₃/TiO₂、SrTiO₃/TiO₂/Ag 和 PVA/SrTiO₃/TiO₂/Ag 对 MB 的光催化性能及其相应的光催化动力学, 结果见图 5。



学遵循准一级模型, 如图 5(b) 所示。PVA/SrTiO₃/TiO₂/Ag 复合材料的光催化降解表观速率常数为 0.012 min⁻¹, 远大于 PVA/SrTiO₃/TiO₂ 复合材料的表观速率常数, 证实银纳米颗粒可以有效提高复合材料的光催化性能。

紫外光照射下, 在 pH=7 条件下向 80 mL MB 溶液中投加 0.15 g 催化剂, 考察 PVA/SrTiO₃/TiO₂/Ag 在不同 MB 初始质量浓度下的催化性能, 并研究其相应的光催化动力学, 结果见图 6。

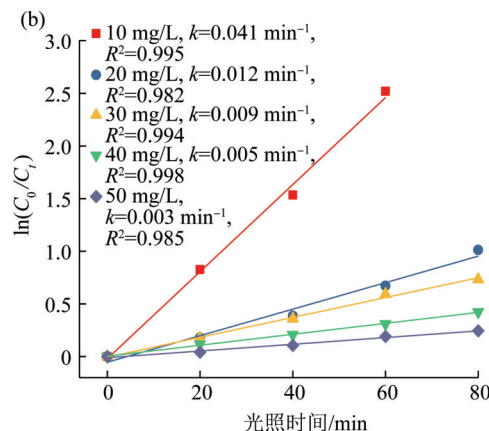
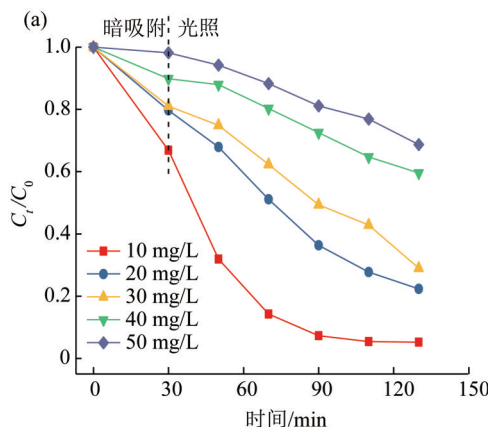


图6 PVA/SrTiO₃/TiO₂/Ag 在不同 MB 初始质量浓度下的催化性能 (a) 和相应的光催化动力学 (b)

Fig. 6 Catalytic performance (a) and the corresponding photocatalytic kinetics (b) of PVA/SrTiO₃/TiO₂/Ag under different MB initial mass concentration

由图 6(a)可知,随着初始 MB 浓度的增加,暗吸附过程中 MB 的去除效率降低。同时,随着初始 MB 浓度的增加,更多的染料分子吸附在催化剂表面,且当催化剂的吸附容量达到平衡时,溶液中染料分子的相对含量也增加。虽然在光催化过程中,更多的染料分子可以参与激发和能量转移,促进活性位点的产生^[17],但是,如果染料浓度过大,光子将被大量染料分子阻挡和吸收,导致到达催化剂表面的光子数量减少^[21]。MB 在不同浓度下的相应光催化降解

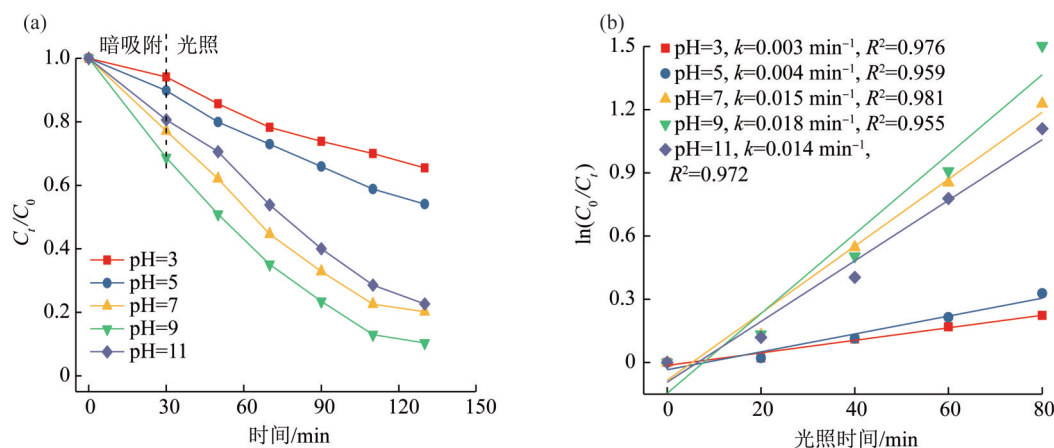


图 7 PVA/SrTiO₃/TiO₂/Ag 在不同 pH 下的催化性能 (a) 和相应的光催化动力学 (b)

Fig. 7 Catalytic performance (a) and the corresponding photocatalytic kinetics (b) of PVA/SrTiO₃/TiO₂/Ag at different pH

由图 7(a)可知,复合材料在酸性条件下的催化效率较差,原因可能是酸性条件下存在大量 H⁺,而大量的 H⁺可能会减缓羟基自由基($\cdot\text{OH}$)和超氧离子自由基($\text{O}_2^{\cdot-}$)的形成速度,缩短其存在的时间,导致催化效果较差。随着 pH 从 7 增加到 9,其吸附容量增加,pH 超过 9,吸附容量下降,在 pH=9 时 PVA/SrTiO₃/TiO₂/Ag 复合材料获得最佳吸附能力。这是因为随着 pH 的增加,催化剂表面开始去质子化,从而加强了其与 MB 阳离子之间的静电作用并与之结合,强吸附增加了催化剂表面染料的浓度,导致染料与活性物质之间快速有效地碰撞^[17,21],从而光催化性能有所增加;但当溶液的 pH 高于 9 时,由于溶液中过多的氢氧根离子与 MB 阳离子发生相互作用致使吸附能力下降。MB 在不同 pH 下相对应的光催化降解动力学遵循准一级动力学模型[图 7(b)],PVA/SrTiO₃/TiO₂/Ag 在 pH 为 9 时表现出优异的光催化活性,表观速率常数为 0.018 min^{-1} ,此 pH 条件下,在吸附和光催化结合下,PVA/SrTiO₃/TiO₂/Ag 也获得最佳去除性能,MB 去除率为 88%。

动力学遵循准一级动力学模型[图 6(b)],初始 MB 质量浓度为 20 mg/L 时反应的表观速率常数为 0.012 min^{-1} ,130 min 后 MB 去除率达到 78%。

pH 在去除过程中起着至关重要的作用,因为它与材料的结构和催化性能密切相关^[3,21]。向 80 mL 初始质量浓度为 20 mg/L 的 MB 溶液中投加 0.15 g 催化剂,考察不同 pH 下 PVA/SrTiO₃/TiO₂/Ag 的催化性能,并探究其相应的光催化动力学,实验结果见图 7。

2.6 可重复使用性

紫外光照射下,在 pH=7 条件下向 80 mL 初始质量浓度为 20 mg/L 的 MB 溶液中投加 0.15 g 催化剂进行光催化降解,每次反应完成后,将催化剂过滤,用乙醇和去离子水交叉洗涤各 3 次。洗涤完毕的催化剂在真空烘箱中 60°C 下干燥 8 h,然后用于下一次实验。一共进行 3 个循环,考察 PVA/SrTiO₃/TiO₂/Ag 对 MB 光催化的可重复使用性,结果见图 8。

由图 8 可知,PVA/SrTiO₃/TiO₂/Ag 复合材料对 MB 的催化降解率在 3 个循环后从 78% 下降到 70%,下降幅度不大,表明该复合材料具有较好的稳定性和重复使用性。催化降解率减少的原因是每次实验后部分催化剂表面被一层薄薄的中间产物覆盖,导致光子捕获活性位点减少,反应过程中复合材料的吸附能力有所下降^[17]。

2.7 光催化机理

在光催化过程中,光催化剂表面活性位点产生的活性物质与染料分子接触而反应。对 PVA/SrTiO₃/TiO₂/Ag 复合材料进行 EPR 测试,以 5,5-二甲

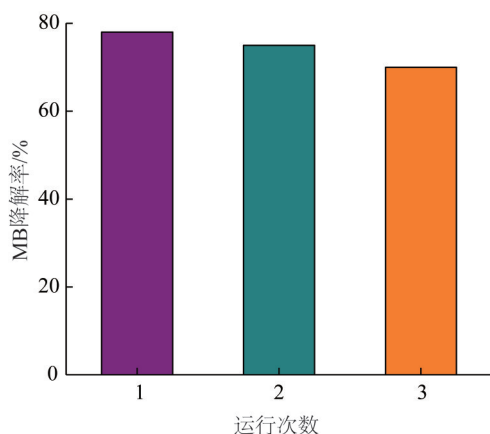
图8 PVA/SrTiO₃/TiO₂/Ag 对 MB 光催化降解的可重复使用性

Fig. 8 The reusability of PVA/SrTiO₃/TiO₂/Ag on MB photodegradation

基-1-吡咯啉-N-氧化物(DMPO)为清除剂,加入水检测 $\cdot\text{OH}$,加入二甲基亚砷(DMSO)检测 $\text{O}_2^{\cdot-}$,结果见图9。

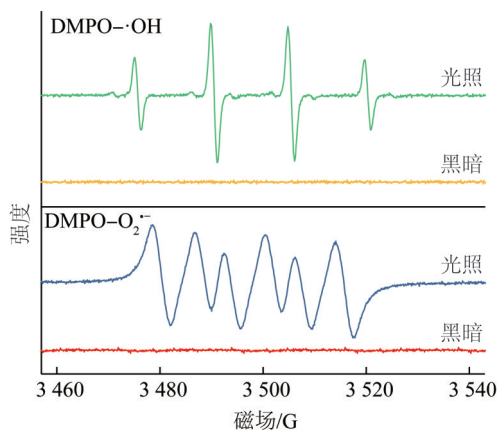
图9 PVA/SrTiO₃/TiO₂/Ag 复合材料的 EPR

Fig. 9 EPR spectrum of PVA/SrTiO₃/TiO₂/Ag composite

由图9可知,在光照时间10 min下,DMPO- $\cdot\text{OH}$ 悬浮液的 EPR 光谱中出现4个典型信号,DMPO- $\text{O}_2^{\cdot-}$ 悬浮液的 EPR 光谱中出现6个典型信号,但在黑暗条件下均未观察到信号^[16]。这表明 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 均参与催化反应。据此进行 PVA/SrTiO₃/TiO₂/Ag 的作用机理推测,结果见图10。

如图10所示,带隙约为3.4 eV的SrTiO₃和带隙约3.2 eV的TiO₂在紫外光下很容易被激发产生光生电子和空穴^[6-9,12-15]。SrTiO₃的导带(CB)具有比TiO₂更大的负电位,导致光生电子从SrTiO₃的导带迁移到TiO₂的导带。另一方面,SrTiO₃上的空穴(h^+)将从SrTiO₃的价带(VB)转移到TiO₂的价带,因为SrTiO₃的

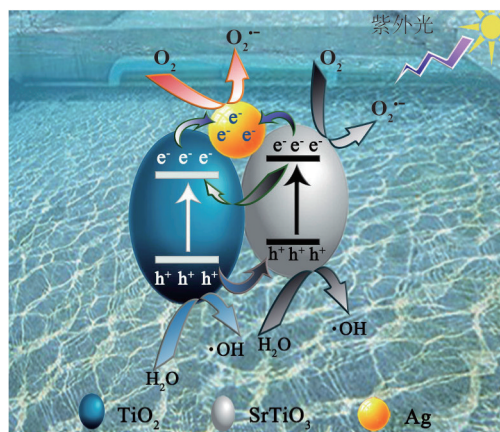
图10 PVA/SrTiO₃/TiO₂/Ag 复合材料在紫外光下电子-空穴转移机理

Fig. 10 Electron-hole transfer mechanism of PVA/SrTiO₃/TiO₂/Ag composite under ultraviolet light

VB具有比TiO₂的VB更小的正电位^[6-9,12-15]。最终光生电子在TiO₂的CB上积累,而光生空穴在SrTiO₃的VB上积累。同时,复合材料中Ag纳米颗粒会促进光生电子的转移^[5]。空穴与H₂O反应生成 $\cdot\text{OH}$,光生电子被氧捕获生成 $\text{O}_2^{\cdot-}$,产生的强氧化自由基 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 被吸附在催化剂表面的MB接受,实现对MB的去除^[8,12,14]。同时,部分空穴也可能会与MB直接反应形成中间体^[17]。

3 结论

采用溶胶-凝胶和共沉淀方法成功合成 PVA/SrTiO₃/TiO₂/Ag 复合材料,其具有均匀且明确的多孔网络结构。UV-Vis DRS 和 PL 分析表明该复合材料在紫外-可见光范围内具有高吸光度,能有效抑制光生电子-空穴对的复合。PVA/SrTiO₃/TiO₂/Ag 复合材料对 MB 染料显示出高光催化性能,通过3个测试循环证明 PVA/SrTiO₃/TiO₂/Ag 具有较好的重复使用性。此研究表明该复合材料在染料废水处理方面具有巨大潜力。

参考文献

- [1] 汪娴,龚正,于琦,等. TiO₂光催化剂改性技术在黑臭水体治理中的应用[J]. 净水技术, 2021, 40(9): 104-112.
WANG Xian, GONG Zheng, YU Qi, et al. Application of modified TiO₂ photocatalysis technology in black and odorous water body remediation [J]. Water Purification Technology, 2021, 40 (9) : 104-112.
- [2] KOE W S, LEE Jing wen, CHONG W C, et al. An overview of photo-

- catalytic degradation: Photocatalysts, mechanisms, and development of photocatalytic membrane [J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2020, 27(3): 2522–2565.
- [3] 侯静, 杨培志, 郑勤红, 等. 石墨/TiO₂复合光催化剂的制备和性能[J]. *材料研究学报*, 2021, 35(9): 703–711.
- HOU Jing, YANG Peizhi, ZHENG Qinrong, et al. Preparation and performance of graphite/TiO₂ composite photocatalyst [J]. *Chinese Journal of Materials Research*, 2021, 35(9): 703–711.
- [4] AL-MAMUN M R, KADER S, ISLAM M S, et al. Photocatalytic activity improvement and application of UV-TiO₂ photocatalysis in textile wastewater treatment: A review [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2019, 7(5): 103248.
- [5] KARIMI-MALEH H, KUMAR B G, RAJENDRAN S, et al. Tuning of metal oxides photocatalytic performance using Ag nanoparticles integration [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2020, 314: 113588.
- [6] 郑永杰, 卢致瑞, 田景芝, 等. TiO₂/MOFs的制备及污染物降解现状[J]. *精细化工*, 2021, 38(11): 2208–2218.
- ZHENG Yongjie, LU Zhirui, TIAN Jingzhi, et al. Preparation of TiO₂/MOFs and current status of pollutant degradation [J]. *Fine Chemicals*, 2021, 38(11): 2208–2218.
- [7] MENG Aiyun, ZHU Bicheng, ZHONG Bo, et al. Direct Z-scheme TiO₂/CdS hierarchical photocatalyst for enhanced photocatalytic H₂-production activity [J]. *Applied Surface Science*, 2017, 422: 518–527.
- [8] WEI Yanze, WANG Jiangyan, YU Ranbo, et al. Constructing SrTiO₃-TiO₂ heterogeneous hollow multi-shelled structures for enhanced solar water splitting [J]. *Angewandte Chemie: International Edition*, 2019, 58(5): 1422–1426.
- [9] HAFEEZ H Y, LAKHERA S K, NARAYANAN N, et al. Environmentally sustainable synthesis of a CoFe₂O₄-TiO₂/rGO ternary photocatalyst: A highly efficient and stable photocatalyst for high production of hydrogen (solar fuel) [J]. *ACS Omega*, 2019, 4(1): 880–891.
- [10] 艾亚菲. TiO₂-聚苯乙烯复合微球对印染废水的光催化降解[J]. *印染助剂*, 2021, 38(9): 39–41.
- AI Yafei. Photocatalytic degradation of dyeing wastewater by TiO₂-polystyrene composite microspheres [J]. *Textile Auxiliaries*, 2021, 38(9): 39–41.
- [11] SINGH J, SAHU K, MOHAPATRA S. Ion beam engineering of morphological, structural, optical and photocatalytic properties of Ag-TiO₂-PVA nanocomposite thin film [J]. *Ceramics International*, 2019, 45(6): 7976–7983.
- [12] QU Zhihui, LIU Zhiyu, WU Aicun, et al. Preparation of a coated Z-scheme and H-type SrTiO₃/(BiFeO₃@ZnS) composite photocatalyst and application in degradation of 2, 4-dichlorophenol with simultaneous conversion of Cr(VI) [J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 240: 116653.
- [13] XIA Yongmei, HE Zuming, HU Kejun, et al. Fabrication of n-SrTiO₃/p-Cu₂O heterojunction composites with enhanced photocatalytic performance [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 753: 356–363.
- [14] CHEN Ruimin, WANG Hong, WU Huizhong, et al. SrTiO₃/BiOI heterostructure: Interfacial charge separation, enhanced photocatalytic activity, and reaction mechanism [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2020, 41(4): 710–718.
- [15] OANH L T M, HUY N X, PHUONG D T T, et al. A study on structure, morphology, optical properties, and photocatalytic ability of SrTiO₃/TiO₂ granular composites [J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2018, 532: 37–41.
- [16] LIU Zhongming, LIU Renwei, YI Yanbin, et al. Photocatalytic degradation of dyes over a xylan/PVA/TiO₂ composite under visible light irradiation [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2019, 223: 115081.
- [17] ZHANG Liang, QI Haojie, ZHAO Yuan, et al. Au nanoparticle modified three-dimensional network PVA/RGO/TiO₂ composite for enhancing visible light photocatalytic performance [J]. *Applied Surface Science*, 2019, 498: 143855.
- [18] KHALID M A U, KIM S W, LEE J, et al. Resistive switching device based on SrTiO₃/PVA hybrid composite thin film as active layer [J]. *Polymer*, 2020, 189: 122183.
- [19] SHEN Hongfang, WEI Hongyu, PAN Zhidong, et al. Preparation and characterization of SrTiO₃-Ag/AgCl hybrid composite with promoted plasmonic visible light excited photocatalysis [J]. *Applied Surface Science*, 2017, 423: 403–416.
- [20] BANTAWAL H, SHENOY U S, BHAT D K. Vanadium-doped SrTiO₃ nanocubes: Insight into role of vanadium in improving the photocatalytic activity [J]. *Applied Surface Science*, 2020, 513: 145858.
- [21] REZA K M, KURNY A, GULSHAN F. Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂: A review [J]. *Applied Water Science*, 2017, 7(4): 1569–1578.
- 【作者简介】刘富华(1993—), 工程师。E-mail: 1247821009@qq.com。
- 【收稿日期】2022-04-05(修改稿)