

光催化剂 Ag-Co@SrTiO₃/TiO₂ 的 制备及其降解 SDBS 的性能研究

张立成,王辛*

(沈阳建筑大学市政与环境工程学院,辽宁沈阳110168)

摘要:为解决单组分光催化剂反应速度慢、降解率低等问题,通过水热法和传统浸渍法合成 Ag、Co 负载钛酸锶/二氧化钛 (Ag-Co@SrTiO₃/TiO₂) 复合异质结光催化剂。利用 SEM、XRD 和 UV-Vis DRS 对催化剂的元素组成、形貌和结构进行表征,研究了 Ag-Co@SrTiO₃/TiO₂ 复合催化剂降解机理、循环稳定性以及在不同影响因素下 SDBS 降解率。结果表明,催化剂质量浓度为 500 mg/L、反应温度为 30℃、pH=7 的最佳反应条件下,SDBS 降解率为 96.68%;Ag-Co@SrTiO₃/TiO₂ 对 SDBS 光催化降解的性能显著增强且具有良好的循环使用能力。

关键词:光催化;复合催化剂;异质结;十二烷基苯磺酸钠

中图分类号:X703.1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2025)03-0215-07

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.03.038

Preparation of Ag-Co@SrTiO₃/TiO₂ photocatalyst and its performance for degradation of SDBS

ZHANG Li-cheng, WANG Xin*

(School of Municipal and Environmental Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang 110168, China)

Abstract: Single-component photocatalyst suffers the problems such as low reaction speed and poor degradation rate. Ag-Co supported strontium titanate/titanium dioxide (Ag-Co@SrTiO₃/TiO₂) composite heterojunction photocatalysts are synthesized through hydrothermal method and traditional impregnation method. The element composition, morphology and structure of Ag-Co@SrTiO₃/TiO₂ composite photocatalysts are characterized by means of SEM, XRD and UV-Vis DRS. The degradation mechanism and cycle stability of Ag-Co@SrTiO₃/TiO₂ composite photocatalysts, as well as the degradation rates of sodium dodecyl benzene sulfonate (SDBS) over Ag-Co@SrTiO₃/TiO₂ composite photocatalysts under different influencing factors are studied. Results show that Ag-Co@SrTiO₃/TiO₂ exhibits a much higher photocatalytic degradation performance to SDBS and better recycling ability than pure SrTiO₃ and SrTiO₃/TiO₂. The degradation rate of SDBS over Ag-Co@SrTiO₃/TiO₂ reaches 96.68% under the optimal reaction conditions such as 500 mg·L⁻¹ of catalyst dosage, 30℃ of reaction temperature and a pH value of 7.

Key words: photocatalysis; composite catalyst; heterojunction; sodium dodecyl benzene sulfonate

十二烷基苯磺酸钠(SDBS)是电子工业除油剂的主要成分之一,由于其易发泡,在常规污水处理中很难被生物氧化^[1]。传统的水处理技术如生物降解、混凝、膜过滤等对 SDBS 去除效果不同,其中,活性污泥法在 SDBS 浓度较高时处理不达标,混凝工艺需要大量投加混凝剂,膜过滤处理 SDBS 废水的去除率在 32%~78%之间。光催化作为高级氧化技术广泛应用于电子工业废水处理,催化剂在光照下能够产生羟基自由基($\cdot\text{OH}$)等活性氧化物,将污染物降解为无机分子,具有广阔的发展前景。李翠霞等^[2]采用浸渍-交替提拉法合成介孔 RGO-TiO₂ 薄膜,以 250 W 汞灯作为光源,在最佳反应条件下 SDBS 降解率为 95.5%。

钛酸锶(SrTiO₃)是常见的半导体材料,作为光催化剂,其能量效率和量子效率很难达到 100%;其次,SrTiO₃ 被光激发后,电子很容易由价带移动到导带,但在库仑力作用下无法阻止电子的快速复合,并且很难解决光吸收、禁带宽度和氧化还原能力降低之间的矛盾^[3]。为了解决这一问题,目前可采取离子掺杂、异相结、形貌调控、异质结以及助催化剂沉积等策略^[4]。张旻等^[5]制备了 5 种不同微孔复合比例的微孔-P25 复合 TiO₂ 材料,研究发现,复合比例较低时,光催化剂对污染物矿化的强化作用不明显;复合比例过高,P25 复合 TiO₂ 材料结晶度减弱、光学活性下降,过厚的微孔导致载流子传输距离增加、甲苯矿化率下降,5 种材料中 P-M8 表现最

收稿日期:2024-05-24;修回日期:2025-01-04

作者简介:张立成(1972-),男,博士,教授,研究方向为污水深度处理与再生利用,zlclcheng@sina.com;王辛(2000-),男,硕士生,研究方向为光催化处理电子工业废水,通讯联系人,wx01012000@163.com。

佳,矿化率约为 80%。在大部分光催化剂设计过程中,异质结的合理设计是制备高效光催化剂最简单有效的方法。Huang 等^[6]将针状三氧化钨(WO_3)与改性碳布表面锆基金属有机骨架($\text{UiO}-66-\text{NH}_2$)纳米球组合,组成改性 $\text{UiO}-66-\text{NH}_2/\text{WO}_3$ 复合材料,该复合材料电子转移符合 II 型异质结理论,通过光催化试验, $\text{UiO}-66-\text{NH}_2/\text{WO}_3$ 复合材料在 60 min 内可以彻底去除低浓度四环素废水。

通过简单的水热法构建了一种 $\text{SrTiO}_3/\text{TiO}_2$ 复合催化剂,在 $\text{SrTiO}_3/\text{TiO}_2$ 复合材料上选择性地构建高活性的 Ag 离子和 Co 离子,在降低禁带宽度的同时提高了光催化反应效率。

1 材料与方法

1.1 实验试剂和仪器

1.1.1 实验试剂

氢氧化锂(LiOH)、硝酸钴[$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$]、硫酸银(Ag_2SO_4)、十二烷基苯磺酸钠(SDBS)、氯化锶(SrCl_2)、四氯化钛(TiCl_4)、1,2-丙二醇($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$)、盐酸(HCl)、氢氧化钠(NaOH)等,均为分析纯。

1.1.2 实验仪器

pH 计(pH-10)、恒温磁力搅拌器(MS-H-Pro+)、超声波清洗仪(Kq-50b 型)、氙灯光源(PLS-SXE300)、18 W 低压紫外灯(LG-3535)、聚四氟乙烯水热反应釜(100 mL)、紫外-可见分光光度计(UV-6000)、箱式电阻炉(SX2-12-10G)、电热鼓风干燥箱(101-00A)、电子天平(PTX-FA120)、电子万用炉(DZDW-1000W)等。

1.1.3 实验反应装置

反应装置由(无色)石英玻璃制作,主体是内置 18 W 紫外灯的 500 mL 圆筒形开口反应器,如图 1 所示。紫外灯放置在一个密闭的石英套管内,置于反应器中央,石英管外有冷却水管,防止灯管温度过高导致模拟废水温度升高而影响实验结果。整个实

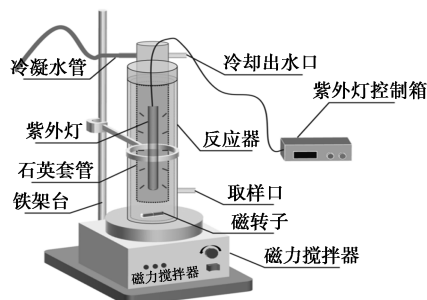


图 1 光催化反应装置

验装置用不透光的锡纸包裹放置在磁力搅拌器上,工作时不停搅拌使溶液与催化剂混合均匀。

1.2 复合材料的制备

1.2.1 SrTiO_3 的制备

将 0.26 mL TiCl_4 滴入含有 6.0 g 1,2-丙二醇的 25 mL 蒸馏水中搅拌 5 min,加入 30 mL 含有 4.0 g LiOH 的溶液,搅拌 30 min 后,加入 10 mL 含 0.7 g SrCl_2 的溶液,进一步搅拌 30 min,将所得溶液转移到 100 mL 高压反应釜中,于 160℃ 加热 36 h,自然冷却至室温,分别用无水乙醇和去离子水过滤溶液,直至滤液呈中性。

1.2.2 $\text{SrTiO}_3/\text{TiO}_2$ 的制备

在 30 mL 无水乙醇中加入 10 mL 钛酸丁酯,再加入不同质量(0.1、0.2、0.3、0.4、0.5 g)的 SrTiO_3 磁力搅拌 30 min,获得溶液 A;在不断搅拌的 20 mL 无水乙醇中加入 6 mL 冰乙酸和 2 mL 蒸馏水,磁力搅拌 30 min 后获得溶液 B。在 A 溶液中慢慢加入溶液 B,再搅拌 5 min,获得均匀的乳白色凝胶。在阴凉条件下陈化 4 h 后,80℃ 烘箱中烘干 6 h,磨碎过筛,再于马弗炉中不同温度(350、450、550、650、750℃)下煅烧 2 h,制得 $\text{SrTiO}_3/\text{TiO}_2$ 粉末。

1.2.3 $\text{Ag-Co@SrTiO}_3/\text{TiO}_2$ 的制备

采用光沉积法制备 $\text{Ag-Co@SrTiO}_3/\text{TiO}_2$ 。在 100 mL 蒸馏水中加入 0.1 g $\text{SrTiO}_3/\text{TiO}_2$,超声处理 5 min。然后在磁力搅拌下分别将 50、100、150、200、250 μL 质量浓度为 6 g/L 的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 溶液加入 $\text{SrTiO}_3/\text{TiO}_2$ 悬浮液中,磁力搅拌的同时打开氙灯照射 30 min,加入 50、100、150、200、250 μL 质量浓度为 10 g/L 的 Ag_2SO_4 溶液再照射 30 min,之后在电子万用炉上加热混合物直至干燥,所得固体为 $\text{Ag-Co@SrTiO}_3/\text{TiO}_2$ 。

1.3 材料的表征

利用德国 ZEISS GeminiSEM 300 型扫描电子显微镜(SEM)进行形貌测试。利用德国 Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射仪(XRD)对样品进行 XRD 分析。利用日本 Hitachi U4150 型紫外-可见漫反射光谱仪(UV-Vis DRS)测试样品的吸光度。

1.4 实验方法

配制 250 mL 质量浓度为 100 mg/L 的 SDBS 溶液并置于反应器中,加入准确称取的一定量的 $\text{Ag-Co@SrTiO}_3/\text{TiO}_2$ 复合催化剂超声 15 min,后放置于磁力搅拌器上。每次实验前先进行 30 min 暗反应,然后打开紫外灯,光催化 120 min,前 30 min 每隔 15 min 进行取样,后续每隔 30 min 取样。待测样品

经水系 0.45 μm 微孔滤膜过滤后用紫外分光光度计于波长 223 nm 处对待测样品中的 SDBS 含量进行检测。研究催化剂投加质量浓度(300、400、500、600、700 mg/L)、温度(15、20、25、30、35℃)、pH(3.0、5.0、7.0、9.0、11.0)对催化剂性能的影响。

1.5 反应动力学

光催化反应过程一般遵循一级或准一级反应动力学。结果表明,SDBS 的光催化降解过程也遵循一级反应动力学。微分速率方程为:

$$\ln(C_t/C_0) = -kt \quad (1)$$

式中: C_0 为污染物初始浓度; C_t 为光照时间为 t 时的污染物浓度; k 为速率常数; t 为反应时间。

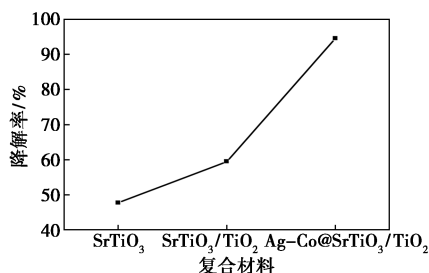
半衰期是指污染物的降解总量达到一半时的时间,本试验降解半衰期($t_{0.5}$)的表达式为:

$$t_{0.5} = \ln 2/k \quad (2)$$

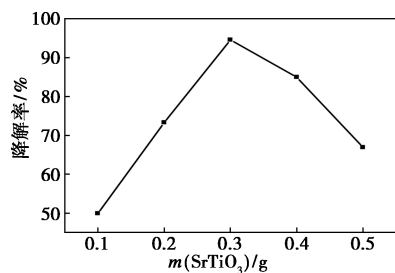
2 结果与讨论

2.1 Ag-Co@SrTiO₃/TiO₂ 复合催化剂制备条件优化

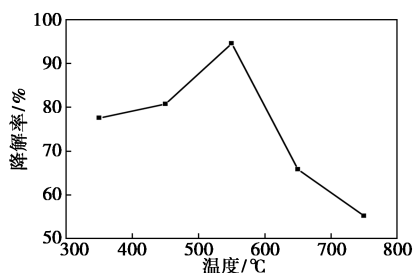
复合光催化剂制备条件优化结果如图 2 所示。



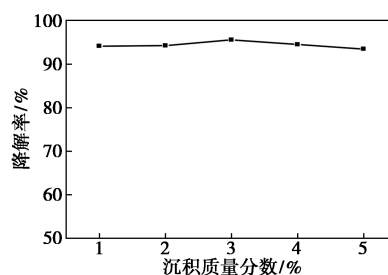
(a) 复合材料



(b) 负载质量



(c) 煅烧温度



(d) 光沉积质量分数

图 2 复合光催化剂制备条件优化结果

由图 2(a) 可知, SrTiO₃ 对 SDBS 的降解率为 47.4%, SrTiO₃/TiO₂ 对污染物的降解率为 59.45%, 而 Ag-Co@SrTiO₃/TiO₂ 复合催化剂的降解率最高, 为 94.55%。研究表明, 锐钛矿 TiO₂ 和金红石 TiO₂ 之间不同的能带结构所产生的内结电场可以驱动光生电荷的分离, 使其表现出良好的光催化反应性能, 而 SrTiO₃ 与金红石 TiO₂ 具有相似的能带结构, 因此, SrTiO₃ 与锐钛矿 TiO₂ 组合形成的异质结对光催化反应具有重要意义^[7]。从图 2(b) 中可以看出, 在复合光催化材料中, 负载 SrTiO₃ 可以有效增强材料对 SDBS 的降解能力, 但在负载质量较大的情况下, 其降解能力反而有所下降, 当负载 SrTiO₃ 质量为 0.3 g 时, Ag-Co@SrTiO₃/TiO₂ 催化剂表现出最佳的降解效果, 为 95.52%。从图 2(c) 中可以看出, 当煅烧温度由 350℃ 逐渐上升到 550℃ 时, Ag-Co@SrTiO₃/TiO₂ 对污染物的去除效果随着煅烧温度升高而升高, 最大降解率为 95.55%。当煅烧温度超过 550℃ 时随煅烧温度的上升处理效果反而降低。锐钛矿 TiO₂ 形成温度在 350℃ 左右, 在这一温度下形成的 TiO₂ 晶格不完整, 随着煅烧温度的升高(550~750℃), 锐钛矿 TiO₂ 会向金红石 TiO₂ 转化, 而金红石 TiO₂ 禁带宽度约为 3.2~3.4 eV, 与 SrTiO₃ 禁带宽度非常接近, 故不能使 SrTiO₃ 和 TiO₂ 这 2 种半导体禁带宽度产生互补, 提高光生载流子分离效率, 促进光催化反应的进行^[8]。从图 2(d) 中可以看出, 相比于 SrTiO₃/TiO₂, 光沉积 1% Ag 离子和 Co 离子, Ag-Co@SrTiO₃/TiO₂ 对 SDBS 降解率提升了近 30%, 后续随着 Ag 离子和 Co 离子光沉积量的增加, 复合催化剂光催化降解率没有明显提升。综合考虑, 选取 SrTiO₃ 负载质量为 0.3 g、煅烧温度为 550℃、Ag 离子和 Co 离子光沉积质量分数 1% 为催化剂最佳制备条件, 后续实验所用光催化剂均于该条件下制备。

2.2 材料表征

2.2.1 SEM 表征

SrTiO_3 、 $\text{SrTiO}_3/\text{TiO}_2$ 和 $\text{Ag-Co}@ \text{SrTiO}_3/\text{TiO}_2$ 的 SEM 表征结果如图 3 所示。

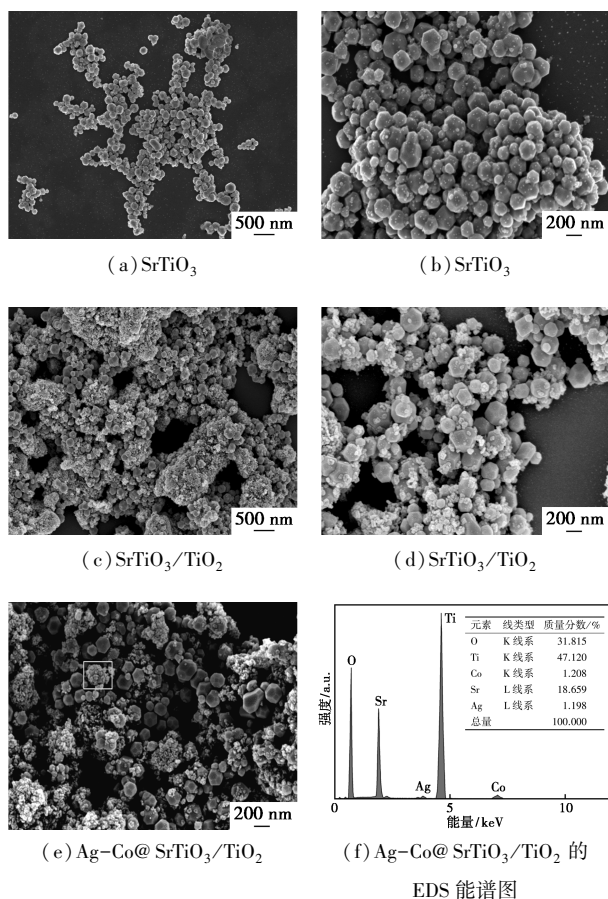


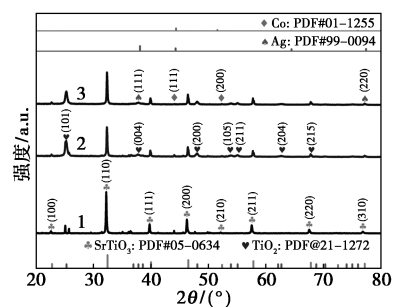
图 3 SrTiO_3 、 $\text{SrTiO}_3/\text{TiO}_2$ 和 $\text{Ag-Co}@ \text{SrTiO}_3/\text{TiO}_2$ 的 SEM

从图 3(a)、图 3(b) 中可以看出, SrTiO_3 形貌为截断立方形, 这是因为在合成 SrTiO_3 过程中, 利用 1,2-丙二醇中 OH 官能团分子中的氧原子选择性地吸附在 SrTiO_3 不同晶面上, 降低其相对表面能和生长速率, 从而合成具有良好控制形状的微/纳米晶体, 实现了晶面可控的十八面体 SrTiO_3 ^[9]。从图 3(c)、图 3(d) 中可以看出, $\text{SrTiO}_3/\text{TiO}_2$ 样品的颗粒都是团聚的, 但很明显异质结材料由小颗粒组成。在锐钛矿 TiO_2 合成过程中加入 SrTiO_3 , TiO_2 纳米颗粒层可以逐渐聚集在 SrTiO_3 纳米结构的表面, 形成 TiO_2 纳米颗粒层。从图 3(e) 中可以看出, $\text{Ag-Co}@ \text{SrTiO}_3/\text{TiO}_2$ 样品并没有明显观察到 Ag 离子与 Co 离子, 这是光沉积量过低造成。通过 EDS 能谱分析, 考察 Ag 离子和 Co 离子的沉积情况, 从如图 3(f) 中可以看出, 所合成的试样中包含了 5 种元素:

锶、钛、氧、银和钴, 由此证明了 Ag、Co 被成功沉积到 $\text{SrTiO}_3/\text{TiO}_2$ 样品中。

2.2.2 XRD 分析

各样品 XRD 表征结果如图 4 所示。由图 4 可知, 2θ 为 21.7、31.4、40.1、45.5、52.3、57.7、66.8° 和 76.1° 的峰分别对应 SrTiO_3 的 (100)、(110)、(111)、(200)、(210)、(211)、(220) 和 (310) 晶面, 与 PDF # 35-0734 匹配良好, 表明成功制备了 SrTiO_3 。 $\text{SrTiO}_3/\text{TiO}_2$ 复合材料的谱图中, 2θ 为 25.2、36.8、48.0、54.1、55.0、61.7° 和 75.0° 的峰分别对应锐钛矿 TiO_2 的 (101)、(004)、(200)、(105)、(211)、(204) 和 (215) 晶面, 与 PD#21-1272 匹配良好, 说明 $\text{SrTiO}_3/\text{TiO}_2$ 负载情况良好, 锐钛矿 TiO_2 和 SrTiO_3 晶相的共存表面成功形成异质结构。 2θ 为 38.0、44.2° 和 63.8° 处观察到 Ag 离子的 (111)、(200) 和 (220) 晶面, 于 44.4、51.5° 处观察到 Co 离子的 (111)、(200) 晶面, 再一次说明 Ag 离子和 Co 离子被成功沉积在催化剂表面。



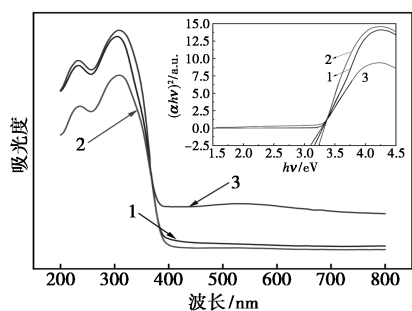
1— SrTiO_3 ; 2— $\text{SrTiO}_3/\text{TiO}_2$; 3— $\text{Ag-Co}@ \text{SrTiO}_3/\text{TiO}_2$

图 4 SrTiO_3 、 $\text{SrTiO}_3/\text{TiO}_2$ 和 $\text{Ag-Co}@ \text{SrTiO}_3/\text{TiO}_2$ 的 XRD 图

2.2.3 UV-Vis DRS

SrTiO_3 、 $\text{SrTiO}_3/\text{TiO}_2$ 和 $\text{Ag-Co}@ \text{SrTiO}_3/\text{TiO}_2$ 的紫外-可见吸收光谱如图 5 所示。从图 5 中可以看出, SrTiO_3 只能吸收紫外光 ($\lambda < 400 \text{ nm}$), 颜色为白色。 $\text{SrTiO}_3/\text{TiO}_2$ 在紫外区响应增强, 经过 Ag 离子和 Co 离子沉积过程后, $\text{Ag-Co}@ \text{SrTiO}_3/\text{TiO}_2$ 黑色样品在可见光区域有明显的吸收。3 个样品具有类似的光学吸收紫外区域, 相比之下, $\text{Ag-Co}@ \text{SrTiO}_3/\text{TiO}_2$ 的可见光吸收强度明显优于另 2 种样品。与 SrTiO_3 和 $\text{SrTiO}_3/\text{TiO}_2$ 样品相比, $\text{Ag-Co}@ \text{SrTiO}_3/\text{TiO}_2$ 样品的可见光吸收能力显著增强, 说明将 Ag 离子和 Co 离子负载到 $\text{SrTiO}_3/\text{TiO}_2$ 表面将提高可见光吸收, 因为 Ag 离子和 Co 离子具有较高的电导率, 有利于光生电子在光催化材料中的传输, 从而提

高其光电转换效率。利用 Tauc 关系从吸收数据计算了各光催化材料的带隙能 (E_g), 平均带隙由 $(\epsilon h\nu)^{1/2}$ 与 $h\nu$ 图的截距估计, SrTiO₃、SrTiO₃/TiO₂ 和 Ag-Co@SrTiO₃/TiO₂ 样品的带隙值均略有下降, 依次为 3.25、3.2、3.1 eV^[10]。



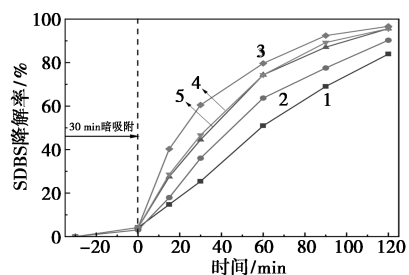
1—SrTiO₃; 2—SrTiO₃/TiO₂; 3—Ag-Co@SrTiO₃/TiO₂

图 5 UV-Vis DRS 分析

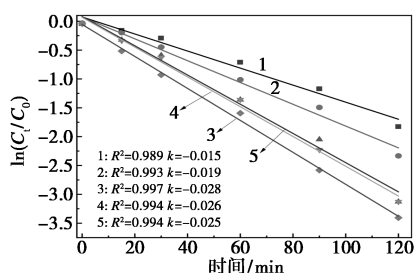
2.3 光催化降解影响因素实验

2.3.1 催化剂投加质量浓度对 SDBS 降解效果的影响

催化剂投加质量浓度对 SDBS 降解率的影响如图 6 所示。从图 6 中可以看出, 当 Ag-Co@SrTiO₃/TiO₂ 投加质量浓度为 500 mg/L 时 SDBS 降解率为 96.68%, 后续增加催化剂投加质量浓度并不能提高降解率, 当催化剂质量浓度增加到一定程度时, 再增加催化剂投加质量浓度, 单位催化剂降解 SDBS 数量相对减少, 并且过高的光催化剂质量浓度会阻碍



(a) 催化剂不同投加量图



(b) 催化剂不同投加量的一级速率常数

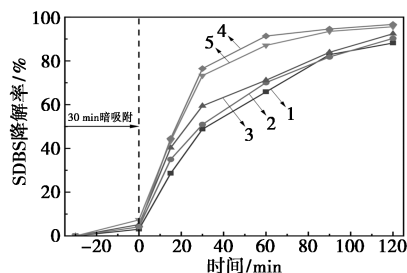
1—300 mg/L; 2—400 mg/L; 3—500 mg/L;
4—600 mg/L; 5—700 mg/L

图 6 催化剂投加质量浓度对 SDBS 降解率的影响

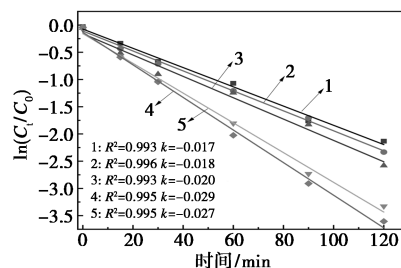
光的穿透, 降低光的透射效率, 从而降低光能利用率, 减小光生载流子的转换速度。因此, 在光催化反应中, 较大的催化剂用量并不总是最好, 投加质量浓度为 500 mg/L 时, 反应速率最快, 降解率最高, 后续实验催化剂投加质量浓度为 500 mg/L。

2.3.2 反应温度对 SDBS 降解效果的影响

反应温度对 SDBS 的降解率的影响如图 7 所示。



(a) 催化剂不同温度图



(b) 催化剂不同温度的一级速率常数

1—15℃; 2—20℃; 3—25℃; 4—30℃; 5—35℃

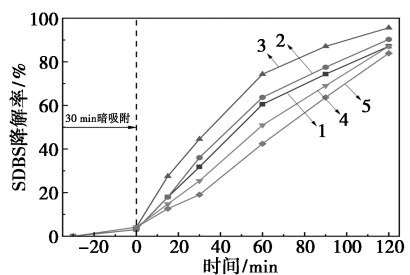
图 7 温度对 SDBS 降解效果的影响

从图 7 中可以看出, 光催化反应 120 min, 反应温度为 15、20、25、30、35℃ 时的降解率分别为 88.17%、90.30%、92.43%、96.68% 和 95.62%, 不同反应温度对 SDBS 降解率均有一定影响。一般情况下光催化降解率随温度上升而上升, 在本试验的反应体系下, 更高的温度增强了催化剂对 SDBS 的降解能力, 与 Gao 等^[11]的研究保持一致。在热力学方面, 随着温度的升高, 反应物的分子热运动将会加快, 碰撞次数和能量也会随之增加, 促进反应的进行。但是反应温度也不是越高越好, 在高温条件下, 会导致催化剂活性位点丧失, 并且由于反应物分子的热运动速度过大, 导致光生电子-空穴对与其他物质分子之间的能量转移路径改变, 影响光催化反应的进行。这也是造成本试验反应温度为 35℃ 时, SDBS 降解率下降的原因之一, 故选取反应温度 30℃ 为宜^[12]。

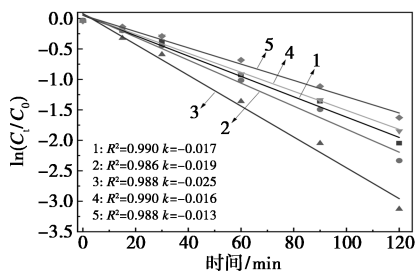
2.3.3 pH 对 SDBS 降解效果的影响

用 NaOH 和 HCl 调节 SDBS 溶液 pH 范围, pH

对 SDBS 降解效果的影响如图 8 所示。由图 8 可知,酸性条件下(pH 为 3,5) Ag-Co@ SrTiO₃/TiO₂ 在 120 min 时对 SDBS 的降解率分别为 87.11% 和 90.30%;中性条件下(pH=7)降解率为 95.6%;碱性条件下(pH 分别为 9,11)降解率为 87.11% 和 83.91%。在 pH 为 7 的条件下,光催化反应速率最快,后续随着 pH 继续增加反应速率反而下降。研究发现,pH 是决定其催化性能的一个重要因素,pH 的改变可使其表面带电性发生变化,从而影响光催化剂与 SDBS 分子之间的相互作用^[13]。SDBS 作为阴离子表面活性剂,在不同的 pH 条件下,其分子会有不同的解离状态,在酸性条件下,SDBS 分子更容易解离,但阴离子形态的 SDBS 与催化剂相互作用的可能性降低,减少了其在催化剂表面的吸附作用和降解效率。而在碱性条件下,光生电子-空穴对的产生率受到影响,电子-空穴对的活性减弱,从而影响光催化降解 SDBS 的效率,故在中性条件下 SDBS 降解率最高。



(a) 催化剂不同 pH 图



(b) 催化剂不同 pH 的一级速率常数

1—pH=3;2—pH=5;3—pH=7;4—pH=9;5—pH=11

图 8 pH 对 SDBS 降解效果的影响

2.3.4 不同条件下 SDBS 光催化降解的动力学分析

催化剂在不同投加质量浓度、温度、pH 下的反应速率常数(k_{obs})和半衰期($t_{0.5}$)如图 9 所示。从图 9 中可以看出,Ag-Co@ SrTiO₃/TiO₂ 的反应速率常数随着投加质量浓度的增加先增加后减小,但其半衰期却相反。在 500 mg/L 的条件下,其最大的反应速率常数和半衰期分别为 0.028 min⁻¹ 和 24.7 min。

在所考察的温度区间,反应速率常数在 30℃ 时增至最大,然后减小,半衰期 30℃ 时最小,其最大反应速率常数和最小半衰期分别为 0.029 min⁻¹ 和 23.89 min。此外随着 pH 的增加,反应速率常数先增加后降低,半衰期则先降低再增加,在 pH 为 7 时分别达到最大和最小,分别为 0.025 min⁻¹、27.7 min^[14]。

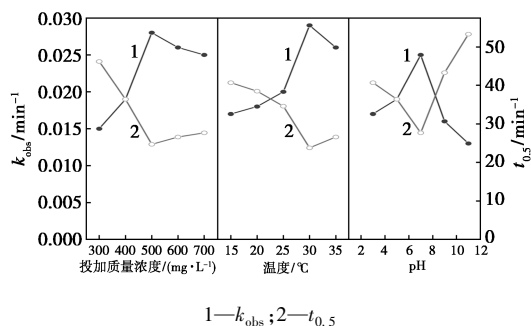


图 9 不同投加质量浓度、温度、pH 下的反应速率常数(k_{obs})和半衰期($t_{0.5}$)

2.3.5 循环稳定性实验

提高光催化材料的循环性能是保证其使用寿命和经济性能的关键,如果光催化剂在循环使用过程中失去活性或催化效率下降,会降低其实际应用的效果并增加成本。自制光催化剂在相同条件下的重复使用能力如表 1 所示。

表 1 Ag-Co@ SrTiO₃/TiO₂ 的重复利用性

循环次数	1	2	3	4	5
降解率/%	95.8	92.3	90.7	88.7	86.0

从表 1 中可以看出,Ag-Co@ SrTiO₃/TiO₂ 首次对 SDBS 的降解率为 96.68%,后续实验的降解率分别为 94.5%、92%、87% 和 85%。随着循环使用次数的增加,SDBS 的降解率下降,这是由于 SDBS 降解过程中产生的中间产物占据了催化剂部分活性点位,影响光催化反应,但催化剂整体表现出良好的降解效果,表明 Ag-Co@ SrTiO₃/TiO₂ 光催化剂具备一定的循环使用能力。

2.4 Ag-Co@ SrTiO₃/TiO₂ 光催化降解机理

复合催化剂光催化降解机理如图 10 所示。SrTiO₃ 和 TiO₂ 复合形成异质结,利用光催化体系中能带结构的差异,在光照条件下使光生载流子在光催化体系内部进行迁移和转化,实现了光催化反应的进行。在费米能级差的驱动下,光生电子与空穴逆向迁移,分别富集在催化剂两侧,从而抑制光生载流子的复合,提高光电转化效率。Ag-Co@ SrTiO₃/TiO₂ 可以吸收紫外光产生光生电子和光生空穴,电

子会从价带 (VB) 跃迁至导带 (CB), 价带中会留下空穴, 进而形成电子-空穴对。这些电子和空穴会在助催化剂 Ag 离子和 Co 离子作用下与催化剂表面的 H₂O 或 OH⁻ 以及 O₂ 相互作用, 产生活性氧化物种如 ·O₂⁻ 和 ·OH 等, 最终 SDBS 被 ·OH 氧化为 CO₂、SO₄²⁻ 和 H₂O^[15]。

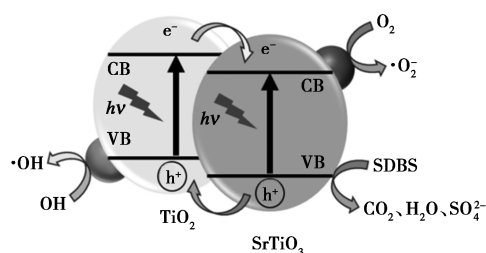


图 10 Ag-Co@SrTiO₃/TiO₂ 光催化机理

3 结论

(1) 通过水热法和光沉积法成功制备了性能优异的 Ag-Co@SrTiO₃/TiO₂ 光催化剂, 并对合成条件进行优化, 确定 SrTiO₃ 的负载质量为 0.3 g、煅烧温度为 550℃、Ag 离子和 Co 离子光沉积质量分数为 1% 为催化剂最佳制备条件。

(2) 利用 SEM、XRD 和 UV-Vis DRS 表征技术研究了 Ag-Co@SrTiO₃/TiO₂ 的化学成分和纳米结构。与纯 SrTiO₃ 和 SrTiO₃/TiO₂ 相比, Ag-Co@SrTiO₃/TiO₂ 在 SDBS 降解中具有更好的光催化活性。

(3) 通过单因素试验, Ag-Co@SrTiO₃/TiO₂ 在投加质量浓度为 500 mg/L、温度为 30℃、pH=7 时对 SDBS 的降解率最高, 为 96.68%。

参考文献

[1] 李大军, 贺惠, 李芳芳. CeO₂/TiO₂-Ag₃PO₄ 复合催化剂去除废水中 LAS 的性能研究[J]. 化工新型材料, 2022, 50(12): 242-247, 254.
[2] 李翠霞, 孙会珍, 金海洋, 等. RGO 改性介孔 TiO₂ 薄膜光催化同步去除 Ni²⁺ 和 SDBS[J]. 中国环境科学, 2021, 41(4): 1663-1671.

[3] Ng J, Xu S, Zhang X, *et al.* Hybridized nanowires and cubes: A novel architecture of a heterojunctioned TiO₂/SrTiO₃ thin film for efficient water splitting[J]. *Advanced Functional Materials*, 2010, 20(24): 4287-4294.
[4] Takata T, Jiang J, Sakata Y, *et al.* Photocatalytic water splitting with a quantum efficiency of almost unity[J]. *Nature*, 2020, 581: 411-414.
[5] 张旻, 高俊贤, 王艳红, 等. 微孔-P25 复合二氧化钛矿化挥发性有机物的性能[J]. 环境工程学报, 2017, 11(10): 5523-5528.
[6] Huang J M, Xue P, Wang S, *et al.* Fabrication of zirconium-based metal-organic frameworks @ tungsten trioxide (UiO-66-NH₂@WO₃) heterostructure on carbon cloth for efficient photocatalytic removal of tetracycline antibiotic under visible light[J]. *Journal Colloid Interface Sci*, 2022, 606: 1509-1523.
[7] Wei N, Liu Y, Feng M, *et al.* Controllable TiO₂ core-shell phase heterojunction for efficient photoelectrochemical water splitting under solar light[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 244: 519-528.
[8] Zhang J, Xu Q, Feng Z, *et al.* Importance of the relationship between surface phases and photocatalytic activity of TiO₂[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, 47(9): 1766-1769.
[9] Dong L, Shi H, Cheng K, *et al.* Shape-controlled growth of SrTiO₃ polyhedral submicro/nanocrystals[J]. *Nano Research*, 2014, 7: 1311-1318.
[10] Istighfarini V N, Aprilia S N L, Prasetyo A. Sonochemical synthesis of SrTiO₃/TiO₂ heterojunction material[J]. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2020, 456: 012004.
[11] Gao D X, Yang H T, Shu Z. The preparation of Ag@AgCl photocatalytic material based on the photocatalysis material CA(+) and degradation of tetracycline[J]. *Journal of Experimental Nanoscience*, 2023, 18: 2162509.
[12] Velardi L, Scrimieri L, Serra A, *et al.* Effect of temperature on the physical, optical and photocatalytic properties of TiO₂ nanoparticles[J]. *SN Applied Sciences*, 2020, 2: 707.
[13] Shaban Y A F H M. Sunlight-induced photocatalytic degradation of acetaminophen over efficient carbon doped TiO₂(CTiO₂) nanoparticles[J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2019, 45: 2529-2547.
[14] 徐子文, 印红玲, 熊远明, 等. 紫外驱动高级氧化法降解水体中的磷酸三苯酯[J]. 环境科学, 2022, 43(11): 4992-4999.
[15] Wang L, Wang Z, Wang D, *et al.* The photocatalysis and mechanism of new SrTiO₃/TiO₂[J]. *Solid State Sciences*, 2014, 31: 85-90. ■

欢迎订阅《现代化工》杂志, 邮发代号 82—67。