

# 银掺杂二氧化钛光催化降解亚甲基蓝性能研究

史弘宇,李桂镇,李建敏,张仕丽,罗利军,王红斌,杨敏  
(云南民族大学 化学与环境学院,云南 昆明 650500)

**摘要:**探讨了银掺杂二氧化钛( $\text{Ag}/\text{TiO}_2$ )催化剂在可见光下光催化降解有机染料的能力,并以亚甲基蓝为目标物考察了降解时间、光源、pH、催化剂用量、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 加入量对其光催化性能的影响.利用扫描电子显微镜(SEM)、能谱仪(EDS)、X射线衍射仪(XRD)进行表征.结果表明:在可见光下,光降解时间为150 min、pH为9.2, $\text{Ag}/\text{TiO}_2$ 的投加量为0.4 g时, $\text{Ag}/\text{TiO}_2$ 的光催化性能最优, $\text{Ag}/\text{TiO}_2$ 对40 mg/L亚甲基蓝的降解率达到了96.85%,与 $\text{TiO}_2$ 在紫外光下的降解效果相当. $\text{Ag}/\text{TiO}_2$ 催化过程符合一级动力学模型,通过银的掺杂,拓宽了 $\text{TiO}_2$ 的响应波长覆盖可见光区并使其催化效率大幅提高,该研究对二氧化钛在光催化领域的应用具有一定的参考意义.

**关键词:** $\text{Ag}/\text{TiO}_2$ ;可见光;催化降解;亚甲基蓝

**中图分类号:**TB333 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-8513(2024)03-0314-06

我国的纺织产业发达,染料年产量位于世界前列,因此染料废水占整个工业废水的比例较高.由于染料废水浓度高、水量大,化学需氧量大,生物降解效果差,而且大多数染料具有致突变、致癌、致畸的特性,生物毒性大,直接排放会对生态环境和人类健康造成非常大的影响,治理难度非常大<sup>[1]</sup>.目前染料废水的处理方法主要有物理处理法、生化处理法和化学处理法.物理处理法包括吸附法、萃取法、高能物理法、膜分离法、超声波法、磁分离法等;生化处理法包括好氧处理法、厌氧处理法等;化学处理法包括化学氧化法、高级氧化法、电化学法、化学混凝法等<sup>[2]</sup>.作为一种在光化学氧化基础上逐渐发展起来的新型污水处理技术,光催化氧化法适用范围广,简单高效,具有稳定性好、活性高、无毒性、条件温和、不产生二次污染等优点<sup>[3]</sup>,能够有效降解水体中的染料污染物,因此得到了学者的广泛关注<sup>[4]</sup>.

在光催化研究中, $\text{TiO}_2$ 由于其成本低、易制备、耐腐蚀、化学性质稳定以及较强的光催化氧化能力而受到青睐,尤其在降解有机染料方面有显著的效果. $\text{TiO}_2$ 是最常见的光催化剂,但 $\text{TiO}_2$ 其禁带宽度为3.0~3.2 eV,仅可以吸收波长比较短的紫外光, $\text{TiO}_2$ 对可见光的利用率极低,仅有大约4%的光能

激发 $\text{TiO}_2$ 的光催化活性,故 $\text{TiO}_2$ 在实际应用中会受到一些限制<sup>[5]</sup>.可通过贵金属掺杂 $\text{TiO}_2$ 改性的方法来改善其光催化过程中存在的禁带宽度大、光催化效率低等缺陷,掺杂可改变 $\text{TiO}_2$ 表面性质,易获得光生电子,抑制空穴-电子对的复合.例如通过掺杂适量的Ag、Au、Pd、Pt等贵金属元素改性以拓宽 $\text{TiO}_2$ 的响应波长覆盖可见光区,提高 $\text{TiO}_2$ 表面的羟基含量,而上述贵金属元素中,Ag的费米能级最低,富集电子的能力最强,故使用银掺杂来提高其催化效率<sup>[6]</sup>.

本组所制备的 $\text{Ag}/\text{TiO}_2$ 在可见光下较 $\text{TiO}_2$ 具有更好的光催化活性<sup>[7]</sup>,本文以亚甲基蓝为目标污染物,在可见光下,考察了不同光源、降解时间、催化条件、pH、催化剂投加量、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 加入量等因素对 $\text{Ag}/\text{TiO}_2$ 降解亚甲基蓝的影响.并对催化剂的动力学进行了研究.以期对 $\text{TiO}_2$ 在实际应用中提供理论依据.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

试剂:亚甲基蓝(AR)天津化学试剂三厂;自制的 $\text{Ag}/\text{TiO}_2$ ;  $\text{AgNO}_3$ (AR)国药集团化学试剂有限公司.

仪器:X射线衍射仪(D/max-3B)日本理学公

收稿日期:2022-04-12.

基金项目:国家自然科学基金(21767030);云南省教育厅科学研究基金(2020J0329).

作者简介:史弘宇(1996-),男,硕士研究生.主要从事功能材料制备与应用研究.

通信作者:杨敏(1966-),女,教授,硕士生导师.主要从事环境化学与无机化学的教学与科研工作.

司;扫描电子显微镜(QUANTA200)FEI公司及其附件能谱仪(EDS);可见分光光度计(WFJ7200);紫外可见分光光度计(Aglient 8453);箱式电阻炉(SX2-5-12)科大玻璃器材厂;XPA-7型光化学反应实验装置.

## 1.2 性能评价方法

取数份 50 mL、浓度为 40 mg/L 的亚甲基蓝溶液,并向其中分别加入 0.4 g 光催化剂,放入 XPA-7 型光化学反应实验仪器中,分别让其在暗室,紫外灯(波长 254 nm)和可见光条件下反应,间隔 30 min 取样离心分离 10 min,取离心样品的上清液用紫外-可见分光光度计在波长 600 nm 处进行检测,测得其降解后吸光度值,然后根据公式 1 计算其光催化降解率以评价光催化剂的性能.

试样的降解率:

$$D = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \quad (1)$$

式中, $A_0$  为亚甲基蓝的初始吸光度; $A_t$  为亚甲基蓝降解后的吸光度.

## 1.3 性能研究

分别取一系列 40 mg/L 的亚甲基蓝溶液 50 mL 于反应器中,加入 0.4 g  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$  和  $\text{TiO}_2$  反应 210 min;分别取一系列 40 mg/L 的亚甲基蓝溶液于反应器中,加入 0.4 g  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$  分别在暗室、紫外灯、可见光下光催化降解 30~180 min;分别取一系列亚甲基蓝溶液于反应器中,在 pH 2~11 的范围内,分别加入加 0.4 g  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$  (可见光下),光催化降解;取一系列 50 mL、40 mg/L 的亚甲基蓝溶液于反应器中,调节 pH 在 7~8,分别加 0.05~0.9 g 的  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$  粉体,可见光下降解 150 min;在一系列亚甲基

蓝溶液中分别加入 0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、3.5、4.0 mL 的  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,再分别加入 0.4 g 的  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$  光催化降解 150 min,每隔 30 min 取样,离心分离,取其上清液,测定吸光度 A,计算亚甲基蓝的降解率 D.

## 1.4 $\text{Ag}/\text{TiO}_2$ 材料的表征

制备出的  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$  材料采用扫描电子显微镜 SEM(QUANTA200)及其附件能谱仪 EDS 检测样品的形貌和颗粒大小及元素分析,并用 X 射线衍射仪(D/max-3B)测定样品的晶相结构.

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的表征

#### 2.1.1 SEM

利用扫描电镜(SEM)观察了所制备催化剂的表面形貌.图 1 为纳米  $\text{TiO}_2$  (a) 及  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$  (b) 的 SEM 图,扩大倍数均为 60 000 倍.2 张 SEM 图显示出所制备的光催化剂整体形貌较为致密、表面粗糙且呈球形,其颗粒基本形状未发生较大变化,相比于  $\text{TiO}_2$ , $\text{Ag}/\text{TiO}_2$  样品粒径有所增大,可能的原因是通过焙烧法使得银包覆在  $\text{TiO}_2$  颗粒表面.所不同的是:纯  $\text{TiO}_2$  的粒子有轻微的团聚, $\text{Ag}/\text{TiO}_2$  的 SEM 图可以看到清晰独立的粒子,其颗粒均匀,分散性较好,说明 Ag 的掺杂有利于粒子的分散,减少了  $\text{TiO}_2$  团聚.根据图中  $\text{TiO}_2$  及  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$  的电子能谱数据, $\text{Ag}/\text{TiO}_2$  中 Ag 元素的质量和原子分数分别约为 6.42% 和 2.08%.SEM 图中均匀分散的粒子和 EDS 图中新增加的银元素,表明 Ag 与  $\text{TiO}_2$  实现了均匀负载,Ag 元素均匀地分布在  $\text{TiO}_2$  材料上,故该合成方法及 Ag 的掺杂能够制备出分散程度较大的样品,更有利于提升材料在可见光下的光催化活性<sup>[8]</sup>.

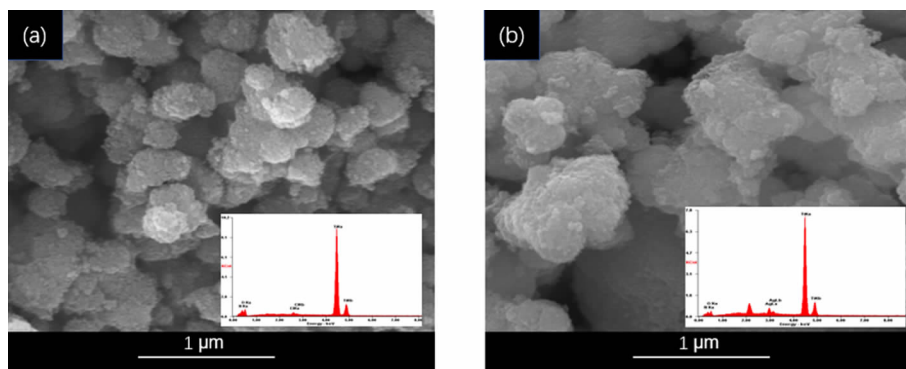


图 1 纳米  $\text{TiO}_2$  (a) 及  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$  (b) 的 SEM 图谱

#### 2.1.2 XRD

图 2 分别是  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$  光催化剂、P-25 的 XRD

图.  $\text{TiO}_2$  的晶型对光催化剂活性有很大影响,锐钛矿型( $\alpha\text{-TiO}_2$ , Anatase)的光催化活性比较高.从图

中可以看出, P-25 的 XRD 图谱在衍射角  $2\theta = 25.28^\circ, 37.8^\circ, 48.04^\circ, 54.34^\circ, 62.73^\circ, 68.89^\circ$  处有明显的衍射峰, 为锐钛矿型<sup>[9]</sup>, 各峰对应的面间距  $d$  值与锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  的  $d$  值一致. 对于  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$ , 其 XRD 图谱显示在  $25.27^\circ$  处有二组分峰, 在  $2\theta$  值为  $38.52^\circ, 48.01^\circ, 53.84^\circ, 55.03^\circ$  和  $62.64^\circ$  处也有明显的衍射峰, 说明加入 Ag 元素进行掺杂后,  $\text{TiO}_2$  自身的结构没有改变.

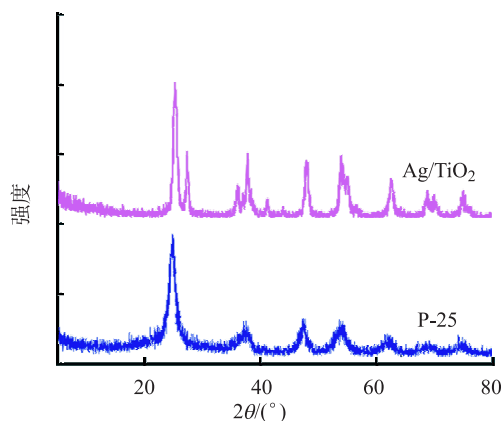


图 2  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$  和 P-25 的 XRD 图谱

图 2 中还可以观察到经过焙烧银掺杂改性后, 在  $2\theta = 25.28^\circ$  处  $\text{TiO}_2$  的锐钛矿型的衍射峰明显变小, 而  $2\theta = 27.44^\circ$  处  $\text{TiO}_2$  的金石相的特征衍射峰明显增大, 确定了  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$  为锐钛矿和金红石混晶结构<sup>[10]</sup>. 说明经过焙烧后, 部分锐钛矿型的  $\text{TiO}_2$  发生了相变<sup>[11]</sup>, 转变成了金石相的  $\text{TiO}_2$ , 而同时含有锐钛矿和金红石混晶结构的  $\text{TiO}_2$  具有更加优越的光催化活性<sup>[12]</sup>.

## 2.2 催化剂的性能研究

### 2.2.1 时间对 $\text{TiO}_2$ 及 $\text{Ag}/\text{TiO}_2$ 降解亚甲基蓝的影响

时间对  $\text{TiO}_2$  及  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$  降解亚甲基蓝的影响如图 3 所示.  $0 \sim 30 \text{ min}$   $\text{Ag}/\text{TiO}_2$  降解速率较快, 此时降解率由 0 升高到 78%;  $30 \sim 150 \text{ min}$  降解速率较慢, 此时降解率达到 94%; 150 min 以后降解率变化不大. 考虑到时间与经济效益, 选择光解时间为 150 min 为宜.

$\text{TiO}_2$  是在紫外光条件下 (254 nm) 能达到 99.53% 的降解率, 而  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$  是在可见光下进行光催化, 其降解率达到了 96.70%,  $\text{TiO}_2$  及  $\text{Ag}-\text{TiO}_2$  降解亚甲基蓝的变化趋势基本一致, 这说明了银的掺杂改变了  $\text{TiO}_2$  表面性质, 使其易获得光生电子, 抑制了空穴-电子对的复合, 以拓宽  $\text{TiO}_2$  的响应波长覆盖可见光区来使其光催化效率提高.

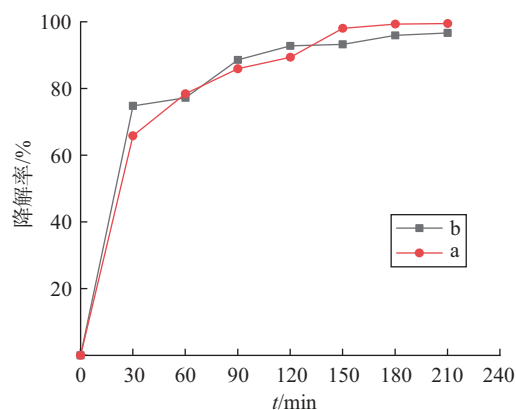


图 3 时间对紫外光下  $\text{TiO}_2$  (a)、可见光下  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$  (b) 降解亚甲基蓝的影响

### 2.2.2 不同光源对 $\text{Ag}/\text{TiO}_2$ 降解亚甲基蓝的影响

光源对  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$  降解亚甲基蓝的影响结果如图 4 所示. 从  $30 \sim 180 \text{ min}$ , 亚甲基蓝降解率呈上升趋势. 150 min 时, 暗室条件下, 降解率为 37%, 而紫外条件下, 降解率为 58%, 可见光条件下, 降解率为 95%. 暗室条件下, 主要为催化剂对亚甲基蓝的吸附作用.  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$  在可见光下降解亚甲基蓝的效果明显优于紫外灯和没有光照的, 说明掺杂银提高了  $\text{TiO}_2$  在可见光下的光催化活性. 可能的原因是: 在  $\text{TiO}_2$  表面掺杂银拓宽了  $\text{TiO}_2$  的响应波长覆盖可见光区, 提高了其对可见光的利用率使得其催化效率提高.

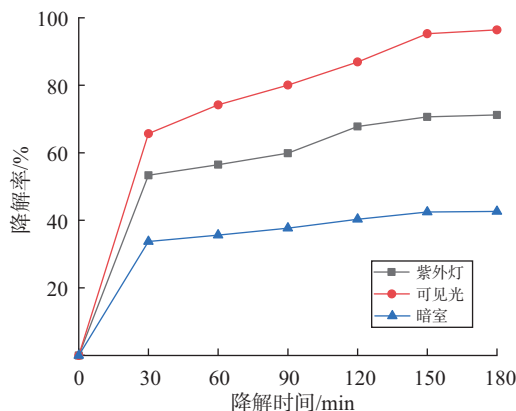


图 4 光源对  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$  降解亚甲基蓝的影响

### 2.2.3 pH 值对 $\text{Ag}/\text{TiO}_2$ 降解亚甲基蓝的影响

pH 对  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$  降解亚甲基蓝的影响结果见图 5. 经过 Ag 掺杂, 随着 pH 在 1.20 ~ 9.20 的范围内增大, 亚甲基蓝降解率由 53% 提高到了 96%. 当 pH 值等于 9.2 时, 亚甲基蓝的降解率达到了 96.13%, 此时再增加 pH 值, 亚甲基蓝降解率反而下降. 说明 pH 对  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$  催化降解亚甲基蓝溶液的影响范围主要是碱性环境, 在碱性环境下, pH 对  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$  催化降解亚甲基蓝的效果比较明显.

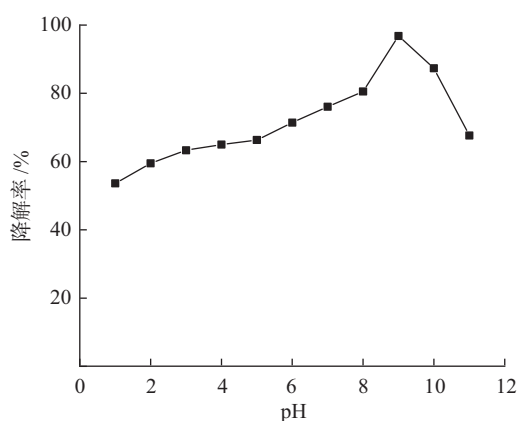


图5 pH值对Ag/TiO<sub>2</sub>降解亚甲基蓝的影响

#### 2.2.4 催化剂投加量对Ag/TiO<sub>2</sub>降解亚甲基蓝的影响

Ag/TiO<sub>2</sub>的投加量对Ag/TiO<sub>2</sub>降解亚甲基蓝的影响结果见图6。Ag/TiO<sub>2</sub>的投加量对亚甲基蓝的降解率有较大的影响,Ag/TiO<sub>2</sub>的投加量在0.1~0.4 g之间变化较大,随着Ag/TiO<sub>2</sub>的投加量的增加,亚甲基蓝的降解率从0迅速上升至92%。在Ag/TiO<sub>2</sub>的投加量增加到0.4 g以后,增加Ag/TiO<sub>2</sub>的投加量,亚甲基蓝的降解率趋于平缓。考虑到经济效益,选择Ag/TiO<sub>2</sub>的投加量为0.4 g为宜。

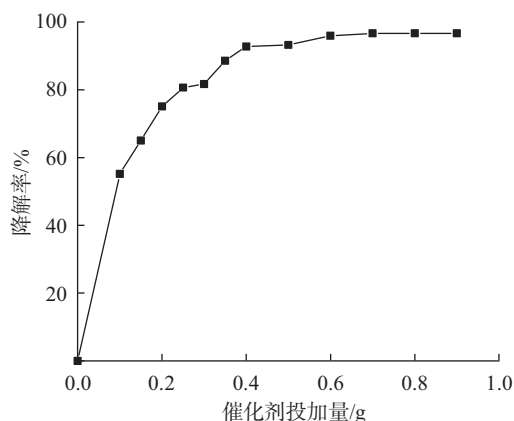


图6 Ag/TiO<sub>2</sub>的用量对降解亚甲基蓝的影响

#### 2.2.5 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>对TiO<sub>2</sub>及Ag/TiO<sub>2</sub>降解亚甲基蓝的影响

根据吴等的报道<sup>[13]</sup>,水中溶解的O<sub>2</sub>在TiO<sub>2</sub>表面获得e<sup>-</sup>形成O<sub>2</sub><sup>-</sup>自由基,与此同时转移到Ag纳米颗粒表面的光生e<sup>-</sup>很容易被水中的溶解O<sub>2</sub>捕获形成·O<sub>2</sub><sup>-</sup>自由基并进一步形成·OH自由基,提高了TiO<sub>2</sub>表面的羟基含量。该效应也更有利于催化剂降解亚甲基蓝。

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>对TiO<sub>2</sub>及Ag/TiO<sub>2</sub>降解亚甲基蓝的影响结果见图7。加入不同体积的H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>对TiO<sub>2</sub>降解亚

甲基蓝有较大的影响。随着H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(mL)加入量从0.5 mL升高到3 mL,亚甲基蓝的降解率由46%升高到了84%。H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的体积增加到3 mL后,随着H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>体积增加,催化速率反而下降。说明加入一定量的双氧水对TiO<sub>2</sub>的降解活性有较明显的促进作用。而加入不同体积的H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>对Ag/TiO<sub>2</sub>降解亚甲基蓝的影响不大。随着H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(mL)加入量的增加,亚甲基蓝的降解率逐渐增加,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的体积增加到2 mL,其降解率达到了95.97%,再增加H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>体积,催化速率提升不大。考虑到经济效益,就不在追加H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(mL)量。说明加入双氧水对Ag/TiO<sub>2</sub>的降解活性有一定的促进作用,但影响没有单独的TiO<sub>2</sub>大。

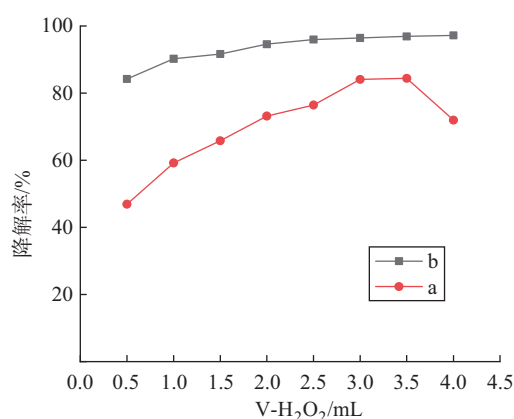


图7 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>对TiO<sub>2</sub>(a)及Ag/TiO<sub>2</sub>(b)降解亚甲基蓝的影响

#### 2.3 动力学研究

根据图4,用图中测定的数据分别代入一级动力学光解方程(式2),得动力学光解拟合曲线,结果如表1所示。

$$\ln(C_0/C_t) = kt + m$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (2)$$

式中: $k$ 为光解一级动力学常数; $t$ 为光照时间; $C_0$ 为亚甲基蓝的初始浓度(mg/L); $C_t$ 为 $t$ 时刻亚甲基蓝的浓度(mg/L); $t_{1/2}$ 为光解半衰期(min); $m$ 为常数。

通过对实验结果回归分析可知,光催化降解速率常数随粉体用量的增加而增大,半衰期随着Ag/TiO<sub>2</sub>粉体用量的增加而缩短。但粉体用量达到0.2 g后再增加用量光催化降解速率常数和半衰期的变化不大。

通过对实验结果回归分析可知,不同的催化条件光解的一级动力学回归方程均有较高的相关系

数,这表明不同的催化条件光解均符合一级动力学方程(见表 2). 在同样条件下降解同浓度的亚甲基蓝,可见光条件下催化剂的半衰期比紫外条件下的

大幅缩短,且可见光条件下的速率常数远大于紫外和暗室条件下. 与紫外条件下相比,在可见光下 Ag/TiO<sub>2</sub> 具有更好的光催化活性.

表 1 催化剂粉体用量对亚甲基蓝光降解动力学参数

不同粉体用量/(g · L <sup>-1</sup> )	光反应动力学回归式 $\ln(C_0/C_t) = kt + m$	相关系数 r	速率常数 k/min <sup>-1</sup>	半衰期/min
0.05	$\ln(C_0/C_t) = 0.0057t + 0.1601$	0.9487	0.0057	121.60
0.10	$\ln(C_0/C_t) = 0.0079t + 0.2317$	0.9383	0.0079	87.74
0.20	$\ln(C_0/C_t) = 0.0277t - 0.1035$	0.9187	0.0277	25.02
0.30	$\ln(C_0/C_t) = 0.0286t - 0.1382$	0.9924	0.0286	24.52
0.40	$\ln(C_0/C_t) = 0.0297t + 0.0153$	0.9422	0.0297	23.34

表 2 不同催化条件一级动力学速率方程拟合

不同催化条件	光反应动力学回归式 $\ln(C_0/C_t) = kt + m$	相关系数 r	速率常数 k/min <sup>-1</sup>	半衰期/min
暗室	$\ln(C_0/C_t) = 0.00108t - 0.3915$	0.9715	0.00108	641.80
紫外	$\ln(C_0/C_t) = 0.00384t - 0.6534$	0.9495	0.00384	180.50
可见光	$\ln(C_0/C_t) = 0.02091t - 0.1520$	0.9228	0.02091	33.14

## 2.4 Ag/TiO<sub>2</sub> 的光催化机理探究

通过在 TiO<sub>2</sub> 表面掺杂适量的 Pt、Pd、Ag、Au 等金属元素,有利于光生电子和空穴的分离,降低还原反应超电位. 在上述元素中,Ag 的费米能级最低,富集电子的能力最强. Ag/TiO<sub>2</sub> 复合材料光催化机理如图 8 所示,在 TiO<sub>2</sub> 表面掺杂银可以改变其表面性质,易获得光生电子. 这是由于半导体的费米能级较高,金属的费米能级较低,当半导体表面和金属相互接触时,会使载流子重分布,这样贵金属与 TiO<sub>2</sub> 之间的电子会不断地从 TiO<sub>2</sub> 向金属迁移,当二者的费米能级相等时,电子即终止迁移. 此时,在金属和 TiO<sub>2</sub> 的表面会分别存在多余的负电荷和多余的正电荷,这使二者接触的界面附近产生能带弯曲,形成 Schottky 势垒,抑制空穴-电子对的复合. 银元素的加入使得 TiO<sub>2</sub> 光谱响应范围得以拓宽,在可见光照射下,TiO<sub>2</sub> 产生光生 e<sup>-</sup> 和 h<sup>+</sup>. 在接触电场和局部表面等离子共振效应的共同影响下,这些被激发的 e<sup>-</sup> 转移到 TiO<sub>2</sub> 的导带上,结果使 TiO<sub>2</sub> 的表面呈现出富 e<sup>-</sup> 态. 此时,水中溶解的 O<sub>2</sub> 在 TiO<sub>2</sub> 表面获得 e<sup>-</sup> 形成 ·O<sub>2</sub><sup>-</sup> 自由基,与此同时转移到 Ag 纳米颗粒表面的光生 e<sup>-</sup> 很容易被水中的溶解 O<sub>2</sub> 捕获形成 ·O<sub>2</sub><sup>-</sup> 自由基并进一步形成 ·OH 自由基,提高了 TiO<sub>2</sub> 表面的羟基含量. 该效应也更有助于催化剂降解亚甲基蓝.

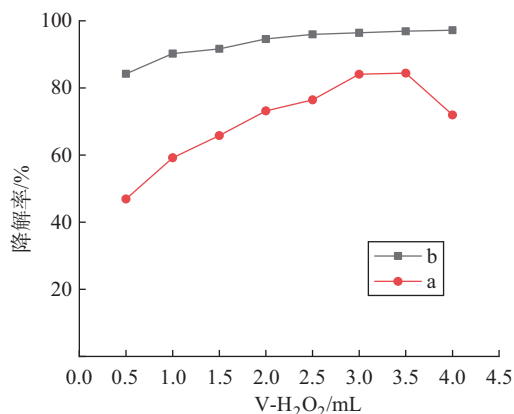


图 8 Ag/TiO<sub>2</sub> 复合材料在可见光照射下光催化机理示意图

## 3 结语

成功将银掺杂到了 TiO<sub>2</sub> 表面并对其形貌,元素组成及晶相结构分析,得出以下结论:银掺杂 TiO<sub>2</sub> 为锐钛矿-金红石混晶型,其形貌均呈球形,颗粒较为分散,粒径分布较为均匀. 可见光下降解 40 mg/L 亚甲基蓝,其降解率达到了 96.85%,与紫外光下的相当,说明 TiO<sub>2</sub> 通过银离子掺杂改性后,其响应波长覆盖了可见光区使其光催化效率得以提高. 光催化剂的性能研究实验表明:在可见光下光降解 150 min、pH 9.2, Ag/TiO<sub>2</sub> 的投加量为 0.4 g 时光催化效果最好,且加入双氧水对 Ag/TiO<sub>2</sub> 的降解活性

有一定的促进作用,因为  $H_2O_2$  的加入,提高了  $Ag/TiO_2$  表面的  $\cdot OH$  自由基含量,更有助于催化剂降解亚甲基蓝.拟合了其光解动力学曲线,结果表明符合一级动力学模型.银元素的加入使得  $TiO_2$  光谱响应范围得以拓宽,提高了  $Ag/TiO_2$  的光催化效率.

#### 参考文献:

- [1] 李卓豪,陈秀婷,李俊航,等.  $Cu_2O$  掺杂  $TiO_2$  光催化降解亚甲基蓝的研究[J]. 应用化工, 2020, 49(12): 3039 - 3042.
- [2] 王世琦,霍文焱,徐正超,等. 钴掺杂  $TiO_2$  纳米管阵列薄膜的制备及其光催化还原性能[J]. 材料研究学报, 2020, 34(3): 176 - 182.
- [3] MADADI M, GHORBANPOUR M, FEIZI A. Antibacterial and photocatalytic activity of anatase phase Ag - doped  $TiO_2$  nanoparticles [J]. Micro & Nano Letters, 2018, 13(11): 1590 - 1593.
- [4] 江鸿,陈志武,卢振亚,等. 铁、氮共掺杂二氧化钛的水热法合成及其光催化性能研究[J]. 人工晶体学报, 2015, 44(11): 3292 - 3296.
- [5] 张理元,尤佳,董志红,等. Ag 修饰氟化二氧化钛的制备及光催化性能研究[J]. 人工晶体学报, 2019, 48(10): 1898 - 1906 + 1919.
- [6] 何欢,马启程,邓弘宇,等.  $Ag/TiO_2$  光催化降解染料及出水有机质影响机制[J]. 中国环境科学, 2021, 41(4): 1689 - 1696.
- [7] 张仕丽,王红斌,罗利军,等. 响应面分析法优化纳米  $TiO_2$  的制备工艺[J]. 计算机与应用化学, 2011, 28(11): 1459 - 1462.
- [8] 李权. 掺杂金属离子对纳米二氧化钛光催化性能的影响[J]. 数字印刷, 2020(3): 172 - 179.
- [9] 赵俊杰,程俊. 锐钛矿  $TiO_2(101)$  表面电子能带结构的理论研究[J]. 电化学, 2017, 23(1): 45 - 52.
- [10] 朱晓东,王尘茜,雷佳浩,等. 锐钛矿型银掺杂二氧化钛紫外光及模拟太阳光光催化性能[J]. 材料工程, 2020, 48(2): 59 - 64.
- [11] 沈晓玲,田立江,李帅,等. 锐钛矿 - 金红石混合晶型  $TiO_2$  降解气相苯[J]. 化工环保, 2019, 39(2): 172 - 177.
- [12] 杜嫻,杜慧玲.  $TiO_2$  的混晶效应与光催化性能综合实验研究[J]. 实验技术与管理, 2016, 33(1): 58 - 60 + 66.
- [13] 吴方棣,杨自涛,胡家朋,等. 贵金属掺杂锐钛矿  $TiO_2$  光催化性能的第一性原理研究[J]. 原子与分子物理学报, 2021, 38(3): 171 - 178.

## Study on photocatalytic degradation of methylene blue by silver doped titanium dioxide

SHI Hong-yu, LI Gui-zhen, LI Jian-min, ZHANG Shi-li,  
LUO Li-Jun, WANG Hong-bin, YANG Min

(School of Chemistry and Environment, Yunnan Minzu University, Kunming 650500, China)

**Abstract:** Silver doped titanium dioxide catalyst ( $Ag/TiO_2$ ) was successfully prepared by roasting method in order to enhance the ability of  $Ag/TiO_2$  to photocatalytic degradation of organic dyes under visible light. Methylene blue was used as the target material to investigate the effects of degradation time, light source, pH, catalyst dosage,  $H_2O_2$  addition amount on the photocatalytic performance. Scanning electron microscope (SEM), energy dispersive spectrometer (EDS) and X-ray diffractometer (XRD) were used for its characterization. The results show that when the photodegradation time is 150 min, pH is 9.2 and the dosage of  $Ag/TiO_2$  is 0.4 g, the photocatalytic performance of  $Ag/TiO_2$  is the best under visible light. The degradation rate of 40mg/L methylene blue by  $Ag/TiO_2$  under visible light reached 96.85%, which was equivalent to that of pure  $TiO_2$  under ultraviolet light. The  $Ag/TiO_2$  catalytic process conforms to the first-order kinetic model. Through the doping of silver, the response wavelength of  $TiO_2$  is broadened to cover the visible light region and the catalytic efficiency is greatly improved. This study has reference significance for the application of titanium dioxide in the field of photocatalysis.

**Key words:**  $Ag/TiO_2$ ; photocatalytic; visible light; methylene blue

(责任编辑 王煜丹)