

# Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/ZnO@碳球三元异质结的合成及可见光催化性能

Synthesis and visible light photocatalytic performance of Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/ZnO@carbon sphere ternary heterostructure

赵晓华<sup>1,2</sup>, 魏 崇<sup>1</sup>, 苏 帅<sup>1</sup>, 崔佳宝<sup>1</sup>, 周建国<sup>2</sup>,  
李彩珠<sup>1</sup>, 姜向东<sup>1</sup>

(1 河南师范大学 化学化工学院, 河南 新乡 453007; 2 河南师范大学  
环境学院 黄淮水环境与污染防治教育部  
重点实验室, 河南 新乡 453007)

ZHAO Xiao-hua<sup>1,2</sup>, WEI Chong<sup>1</sup>, SU Shuai<sup>1</sup>, CUI Jia-bao<sup>1</sup>,  
ZHOU Jian-guo<sup>2</sup>, LI Cai-zhu<sup>1</sup>, LOU Xiang-dong<sup>1</sup>

(1 School of Chemistry and Chemical Engineering, Henan Normal  
University, Xinxiang 453007, Henan, China; 2 Key Laboratory of  
Yellow River and Huai River Water Environment and Pollution  
Control (Ministry of Education), School of Environment, Henan  
Normal University, Xinxiang 453007, Henan, China)

**摘要:** 以片花状的 ZnO@碳球(ZnO@C)为前驱物,采用原位沉淀法使 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 颗粒生长在其表面形成 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/ZnO@碳球(Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/ZnO@C)三元复合物。利用 XRD, SEM, Raman, UV-Vis DRS 及瞬态光电流响应等技术对合成样品进行表征,并测试其可见光催化性能。结果表明:ZnO@C 的引入能够显著提高 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 的光催化性能,其中 5%(质量分数) ZnO@C 与 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 的复合物 AP-Z-5 光催化效果最佳。在 5mg/L Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 牺牲剂存在的情况下,AP-Z-5 在 20min 内能完全降解亚甲基蓝,光催化循环 4 次后仍保持 86% 的降解能力。AP-Z-5 在 Cr(VI)与亚甲基蓝混合废水中对亚甲基蓝依然能保持较高的光催化降解能力。

**关键词:** Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; ZnO; 碳球; 异质结; 可见光催化

**doi:** 10.11868/j.issn.1001-4381.2018.000659

**中图分类号:** O643.36 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2019)07-0076-08

**Abstract:** Using flower-like ZnO@carbon sphere (ZnO@C) as precursor, Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/ZnO@carbon sphere (Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/ZnO@C) ternary composites were synthesized *via* an *in-situ* precipitation method, Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> nanoparticles were deposited on the surface of the ZnO@C. The samples were characterized by XRD, SEM, Raman, UV-Vis DRS and transient photocurrent responses. The visible light photocatalytic performance of samples was also investigated. The results show that the photocatalytic performance of Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> can be improved by combining with ZnO@C. Among the samples, AP-Z-5 (5% (mass fraction) ZnO@C and Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) shows the best photocatalytic performance. It can nearly completely degrade methylene blue (MB) after 20min illumination in the presence of 5mg/L Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, and remain 86% degradation rate after 4 cycles. Additionally, AP-Z-5 can degrade MB very well even in the mixed contaminant solution including Cr(VI) and MB.

**Key words:** Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; ZnO; carbon sphere; heterostructure; visible light photocatalysis

Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 可见光下( $\lambda > 420\text{nm}$ )光解水制 O<sub>2</sub> 时量子效率可达 90%, 可有效降解有机染料<sup>[1]</sup>, 是一种很

有发展前景的光催化剂, 但其光催化性能和稳定性仍有待进一步提升。目前, 人们采用不同方式对

Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 进行修饰改性以提高其光催化性能和增加光稳定性<sup>[2-6]</sup>。其中,Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 与半导体材料复合形成异质结是一种常用的、有效的手段,如 Tang 等<sup>[5]</sup> 将 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 颗粒沉积在 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 表面形成的 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 异质结光催化降解 MB 的速率是纯 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 的 2.78 倍。Liu 等<sup>[6]</sup> 合成核壳结构的 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>@PANI 异质结光催化降解苯酚和 2,4-二氯苯酚时,光催化降解效率分别是纯 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 的 1.44 和 1.38 倍。这些改性在一定程度上提高了 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 的光催化效果或改善了 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 的光稳定性,但是在该领域仍然有大量工作需要开展。

ZnO 是一种价廉易得、环境友好、性能优良的光催化剂<sup>[7-9]</sup>,可与 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 形成异质结,有效提高 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 的光催化性能<sup>[10]</sup>。但由于 ZnO 仅能吸收紫外光<sup>[8-9]</sup>,与 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 复合后会减弱 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 对可见光的吸收。而 ZnO@碳球(ZnO@C)对可见光具有一定的吸收能力及较高的可见光催化性能<sup>[11-12]</sup>,将其与 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 复合以期形成三元异质结进一步提高 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 的可见光催化性能。

本研究将 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 颗粒生长在片花状 ZnO@C 的表面形成 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/ZnO@C 三元异质结复合物。可见光下,Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/ZnO@C 复合物中光生电子能够从碳球转移到 ZnO 导带促进光催化过程中产生更多的活性物种,同时光生空穴能够从 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 的价带向 ZnO 的价带转移实现光生电荷的有效分离,由此实现增强 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 可见光催化性能的目的。采用价廉易得的 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 做牺牲剂可以进一步提高 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/ZnO@C 的光催化性能和光稳定性。最后尝试在模拟混合污染物中降解亚甲基蓝,结合自由基测试结果分析探讨了光催化机理。

## 1 实验

### 1.1 样品的合成

首先,合成片花状 ZnO@C<sup>[11]</sup>。随后称取适量的 ZnO@C 样品分散于 0.1 mol·L<sup>-1</sup> 的 AgNO<sub>3</sub> 溶液中,搅拌均匀后,向混合液中滴加 0.1 mol·L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 溶液至沉淀完全。离心、洗涤、真空干燥后,得到产物。根据 ZnO@C 在复合物中的不同质量含量,分别命名所得产物为 AP-Z-3(3% ZnO@C),AP-Z-5(5% ZnO@C),AP-Z-7(7% ZnO@C),AP-Z-9(9% ZnO@C)和 AP-Z-20(20% ZnO@C)。纯 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 是在相同操作条件下不加 ZnO@C 得到的。

为了对比研究碳球的作用,合成了 AP-Z-5W 样品,其合成过程与 AP-Z-5 相同,唯一不同的是采用片

花状的 ZnO 代替了片花状的 ZnO@C。

### 1.2 样品的表征

采用 Bruker X 射线衍射仪(XRD;D8 Advance, CuKα<sub>1</sub> 辐射, λ = 0.154178nm,电压 40kV,电流 100mA)表征合成样品的晶体结构;激光拉曼光谱仪(Thermo Nicolet,光源 DXR532)测试表征样品的组成;扫描电镜(SEM;JEOL JSM-6390LV)观察样品的微观形貌和结构;采用紫外可见分光光度计(Lambda 950)测试样品的紫外可见漫反射光谱(UV-Vis DRS),BaSO<sub>4</sub> 为参比物质。样品的光电化学性能是在电化学工作站(CHI 660E)上测试的,采用 Xe 灯作为光源,Ag/AgCl 为参比电极,Pt 片作为对电极,涂有样品的 FTO 玻璃作为工作电极。

### 1.3 样品的光催化性能测试

以 50mL 的亚甲基蓝溶液(MB,10mg/L)或亚甲基蓝(10mg/L)与 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (5mg/L)的混合溶液为模拟目标降解物。在自制的光催化反应器中进行光催化降解实验。催化剂用量为 50mg。光源为 300W Xe 灯,采用滤光片(λ>420nm)滤去紫外光。其余操作同文献<sup>[12]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 结构与形貌

图 1 为合成样品的 XRD 图谱和 AP-Z-5 样品的拉曼光谱。从图 1(a)可以看出各样品的衍射峰中均出现强的 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 特征峰(JCPDS No. 06-0505,图中标“◆”的衍射峰),说明合成样品中的主要成分均为 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>。在 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/ZnO@C 系列复合物中除了 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 的特征峰外还出现了微弱的 ZnO 特征峰(JCPDS No. 36-1451,图中标“\*”的衍射峰),这些特征峰的强度随着合成过程中 ZnO@C 用量的增加而略有增加。在图 1(b)中 925cm<sup>-1</sup> 处的强峰主要对应于 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 的特征振动峰<sup>[6,13]</sup>,而 420, 550cm<sup>-1</sup> 和 1050cm<sup>-1</sup> 处的峰则对应于 ZnO 的特征振动峰,由于 ZnO 的含量较少,所以峰强相对较弱<sup>[14]</sup>。在 1300~1650cm<sup>-1</sup> 处出现的较宽的峰主要对应于碳球的 D 带和 G 带特征振动峰<sup>[12,15]</sup>,同样,由于样品中碳球的含量较少,该处峰强较弱,导致 D 带峰和 G 带峰的界限不明显<sup>[16]</sup>。拉曼测试结果进一步证明 AP-Z-5 样品由大量的 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 和少量的 ZnO 以及碳球组成。

图 2 为样品的 SEM 图。从图 2 可以看出,纯 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 由直径约为 400nm 的颗粒组成(图 2(a)),ZnO@C 则由含有碳球核的片花状 ZnO 组成<sup>[11]</sup>。两者不同比例复合后的 SEM 照片如图 2(b)~(f)所示。

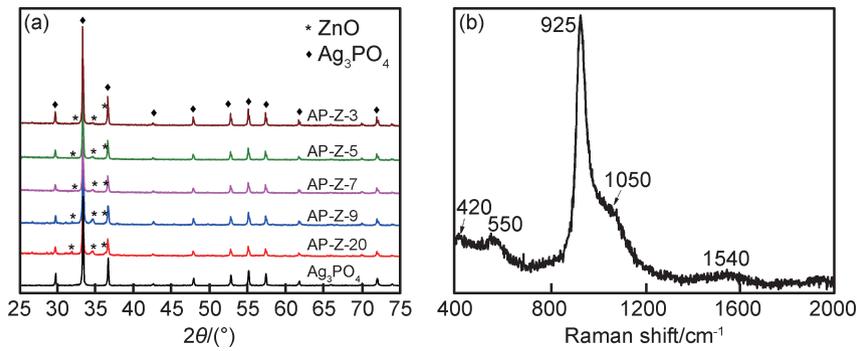


图1 样品的XRD图谱(a)和AP-Z-5样品的拉曼光谱(b)

Fig. 1 XRD patterns of samples(a) and Raman spectra of AP-Z-5 sample(b)

从图2(b)插图中可以看出,  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  和  $\text{ZnO}@C$  复合后,  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  小颗粒沉积在  $\text{ZnO}$  纳米片上, 两者紧密接触, 形成球状结构。  $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{ZnO}@C$  复合物中除了

球状结构以外, 还散落着一些  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  纳米颗粒。随着  $\text{ZnO}@C$  用量的减少,  $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{ZnO}@C$  复合物中散落的  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  颗粒逐渐增多。

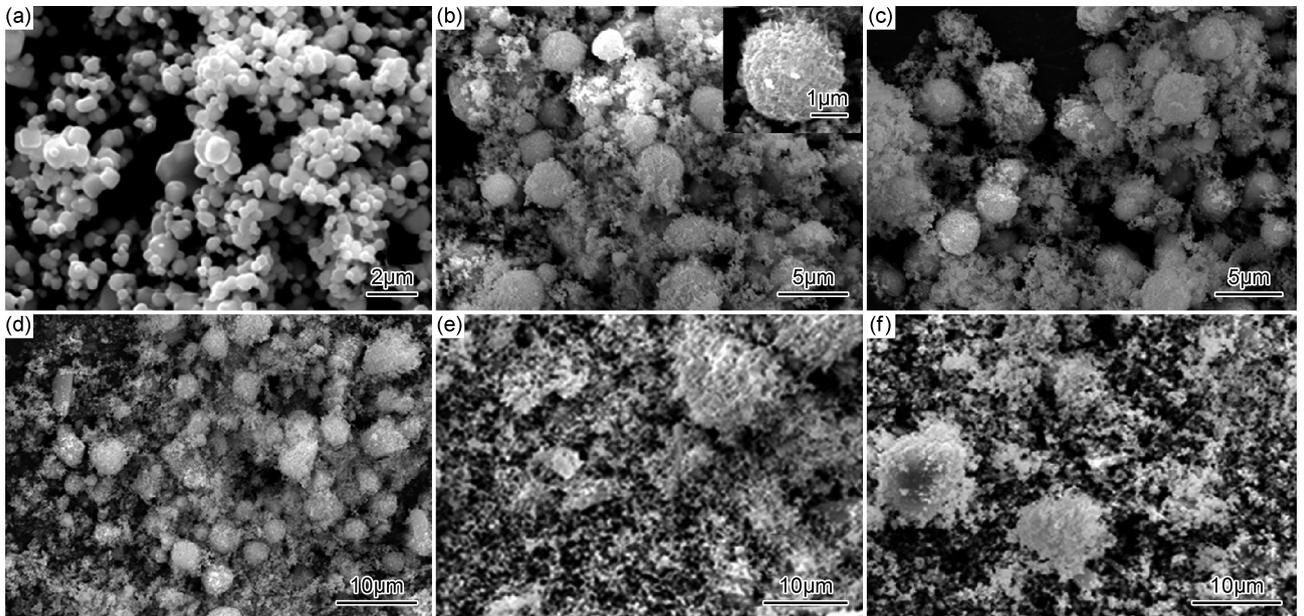


图2  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  (a), AP-Z-20(b), AP-Z-9(c), AP-Z-7(d), AP-Z-5(e) 及 AP-Z-3(f) 的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  (a), AP-Z-20(b), AP-Z-9(c), AP-Z-7(d), AP-Z-5(e) and AP-Z-3(f)

## 2.2 光学与光电化学性能

图3为合成样品的UV-Vis DRS图谱和瞬态光电流响应图。从图3(a)可以看出, 纯  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  颗粒在波长小于530nm的区域有较强的吸收, 随着  $\text{ZnO}@C$  在复合物中用量的增加,  $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{ZnO}@C$  复合物对可见光的吸收强度在逐渐下降, 这是由于  $\text{ZnO}@C$  对可见光的有限吸收造成的。从图3(a)中插图可以看出, AP-Z-5对可见光的吸收要高于AP-Z-5W(相同比例下的  $\text{ZnO}$  与  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  复合物, 不含碳球), 说明AP-Z-5样品中碳球虽然被  $\text{ZnO}$  和  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  包裹, 但仍对可见光存在一定的吸收。瞬态光电流响应图谱(图3

(b))中, AP-Z-5的光电流响应强度比纯  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  明显增加, 说明AP-Z-5样品中光生电荷得到有效分离, 这主要是由于  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  和  $\text{ZnO}@C$  之间形成异质结, 有效增加了光生电荷的分离能力。

## 2.3 光催化性能

### 2.3.1 $\text{ZnO}@C$ 用量对光催化性能的影响

图4为样品在可见光照下对MB的降解效率图。MB在可见光的照射下比较稳定基本不降解。纯  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  颗粒对MB有一定的吸附, 光照40min后可降解97%的MB。  $\text{ZnO}@C$  样品对MB的吸附作用稍强一些, 光照40min后能降解80%的MB。两者复合

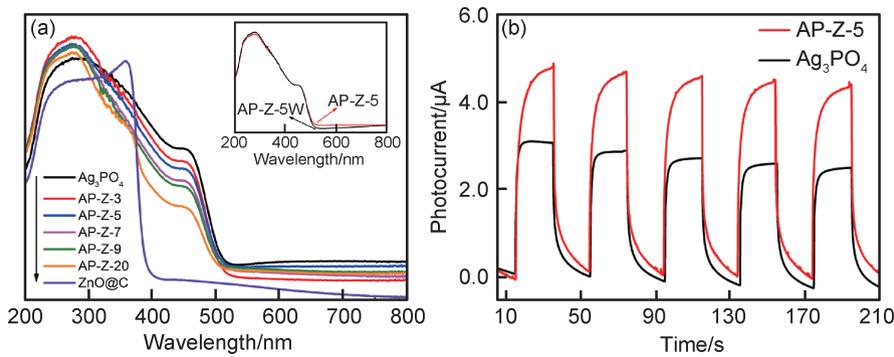


图 3 样品的 UV-Vis DRS 图谱(a)和 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, AP-Z-5 样品的瞬态光电流响应图(b)

Fig. 3 UV-Vis DRS of samples(a) and transient photocurrent responses of Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, AP-Z-5 samples(b)

后, AP-Z-3 样品的光催化性能低于纯 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 这可能是由于 ZnO@C 用量太少, 对应形成的 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/ZnO@C 异质结很少, 提高光催化效果的能力有限; 同时结合图 2 分析大量的 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 颗粒分散在 ZnO@C 的表面, 造成一定程度的团聚, 这样的团聚减少了 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 颗粒与 MB 的接触, 从而降低了光催化效果。增加 ZnO@C 的用量后, AP-Z-5 样品的光催化性能得到了迅速提高, 在光照 30min 后基本就能完全降解 MB, 说明此时 ZnO@C 与 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 颗粒形成的异质结已经发挥了明显的作用, 光生电子空穴对得到了有效分离, 这与瞬态光电流响应测试结果一致。此后, 进一步增加 ZnO@C 的用量, AP-Z-7、AP-Z-9 及 AP-Z-20 样品的光催化性能则开始下降, 且随着 ZnO@C 用量的增加而降低。如 AP-Z-20 样品中, ZnO@C 的用量最多, 该样品对 MB 的吸附明显增加, 但是光催化性能却明显降低, 40min 后仅能降解 87% 的 MB。因此 ZnO@C 的最佳用量是 5%, 超过最佳用量后, 多余的 ZnO@C 会对 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/ZnO@C 光催化产生负影响。结合 UV-Vis DRS 光谱测试结果分析, 这可能是由于 ZnO@C 对可见光的吸收有限, 且其可见光催化性能明显低于 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>。从图中还可以看出, AP-Z-5 的光催化性能优于 AP-Z-5W, 说明碳球的存在对于提高 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/ZnO@C 的光催化性能有一定的帮助。

### 2.3.2 Fe 盐牺牲剂对光催化性能的影响

虽然 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 在光催化降解过程中具有较高的光催化活性, 但是由于微量溶解的 Ag<sup>+</sup> 易于接受光生电子而被还原, 因此文献[1]中为了减少 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 的光腐蚀, 在降解液中加入适量的 AgNO<sub>3</sub> 作为光生电子受体, 以提高 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 的光催化性能及使用寿命。然而 AgNO<sub>3</sub> 作为牺牲剂比较昂贵, 若能采用其他较为廉价的物质代替 AgNO<sub>3</sub> 则光催化降解成本将明显降低。在各种金属离子中, 由于 Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> 的氧化还原电位为 0.77V (NHE), 接近 Ag<sup>+</sup>/Ag 的氧化还原电位

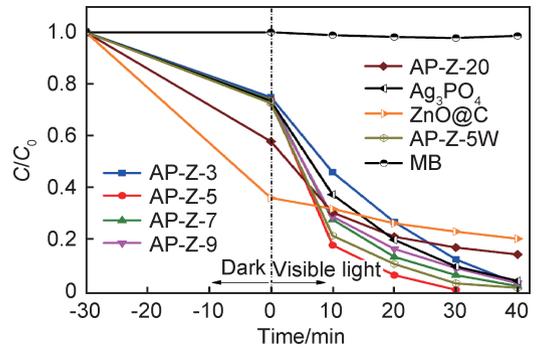


图 4 样品光催化降解 MB 效率图

Fig. 4 Photodegradation efficiencies of MB by samples

(0.78V)<sup>[17]</sup>, 且 Fe<sup>3+</sup> 对环境危害很小, 因此考虑采用较为廉价的 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 来代替昂贵的 AgNO<sub>3</sub> 作为牺牲剂。图 5 为不同浓度的 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 和不同种类的 Fe 盐对 AP-Z-5 光催化降解 MB 的影响图。从图 5 (a) 可以看出, 在没有催化剂存在的情况下, 5mg/L Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 溶液的存在对 MB 的光降解影响很小。当加入 AP-Z-5 光催化剂后, 少量 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (2.5, 5mg/L) 的添加对 MB 的降解产生一定的促进作用, 如 5mg/L Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 存在的条件下, MB 在光照 20min 时基本就能完全降解。但此后进一步增加 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 的用量 (7.5, 10mg/L) 将会对 MB 的吸附以及光催化降解产生一定的抑制作用。说明 5mg/L 的 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 为最佳添加量。这可能是由于 MB 为阳离子染料, 在水溶液中带正电荷, Fe<sup>3+</sup> 的存在会与其竞争吸附在催化剂的表面, 少量的 Fe<sup>3+</sup> 对催化剂吸附 MB 影响不大, 但是却可以作为光生电子的有效接收剂, 提高 AP-Z-5 的光催化性能。但当 Fe<sup>3+</sup> 的用量超过一定程度时, 一方面会降低催化剂对 MB 的吸附; 另一方面过量 Fe<sup>3+</sup> 对光生电子的过多接收, 会减少光生电子向超氧·O<sub>2</sub><sup>-</sup> 的转化, 在一定程度上减少 MB 的光催化效果; 同时接收电子的这部分 Fe<sup>3+</sup> 转化为 Fe<sup>2+</sup> 后, 这些 Fe<sup>2+</sup> 还会被光生空穴(h<sup>+</sup>)再次氧化成 Fe<sup>3+</sup>, 由此会消耗一部分

$h^+$ , 过多的  $Fe^{3+}$  将导致消耗大量的  $h^+$ , 最终导致 MB 的光催化效果降低。从图 5(b)中可以看出在  $Fe^{3+}$  摩尔浓度相同的条件下,  $Fe_2(SO_4)_3$  或  $FeCl_3$  的存在不但没有促进 MB 的降解反而延缓了 MB 的降解, 这可能是由于溶液中的  $Cl^-$  或  $SO_4^{2-}$  与微量溶解的  $Ag^+$  发

生反应生成了  $AgCl$  或  $Ag_2SO_4$ , 而这两种物质都具有较宽的带隙不能吸收可见光<sup>[18-19]</sup>, 因此当这些物质分散在溶液中或覆盖在  $Ag_3PO_4$  的表面时, 就会影响 AP-Z-5 催化剂对光的吸收从而对 MB 的降解产生不利的影响。

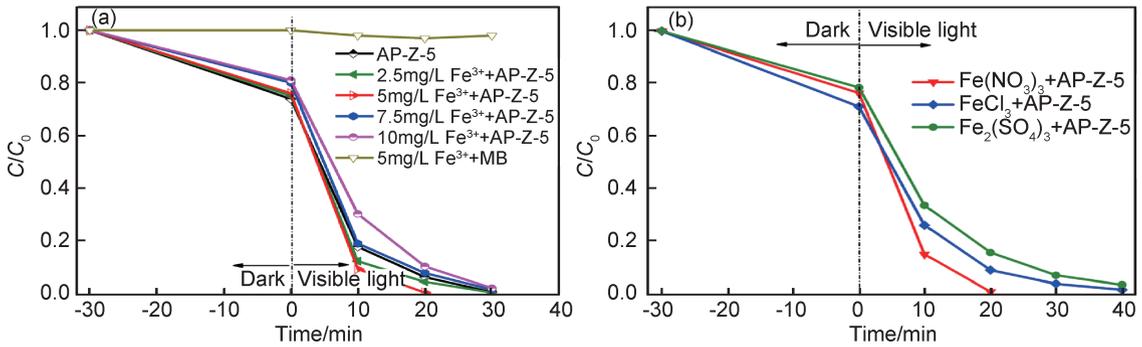


图 5 AP-Z-5 在不同浓度的  $Fe(NO_3)_3$ (a) 和不同种类的 Fe 盐(b)条件下对 MB 的光催化降解效率图

Fig. 5 Photodegradation efficiencies of MB by AP-Z-5 in different concentrations of  $Fe(NO_3)_3$ (a) and different types of ferric salt(b)

### 2.3.3 对混合污染物降解的初步探讨

工业废水中往往会含有多种组分, 如制革废水中往往就会含有染料和铬酸盐等多种组分<sup>[20]</sup>, 为此, 尝试采用  $Ag_3PO_4$  及 AP-Z-5 光催化降解 MB 与  $K_2Cr_2O_7$  的混合液, 结果见图 6。从图 6(a)可以看出, 虽然 AP-Z-5 在  $K_2Cr_2O_7$  存在的情况下对 MB 的降解有所减弱, 但是仍高于纯  $Ag_3PO_4$  对 MB 的降解, 说明 AP-Z-5 在混合污染物中依然能保持较高的 MB 降解能力。由于  $K_2Cr_2O_7$  在光催化过程中主要接受光生电

子<sup>[21]</sup>, 导致  $\cdot O_2^-$  的生成减少( $e^- + O_2 \rightarrow \cdot O_2^-$ )<sup>[17]</sup>, 同时部分被还原的  $Cr^{3+}$  可能会被  $h^+$  再次氧化为  $Cr^{6+}$ , 消耗一定数量的  $h^+$ , 由此使得 AP-Z-5 在混合污染物中对 MB 的降解能力略有降低。图 6(b)中 AP-Z-5 在单独降解 MB 后出现了微弱的 Ag 峰(图中以“\*”表示), 而在  $K_2Cr_2O_7$  存在的情况下则没有出现 Ag 峰, 说明  $K_2Cr_2O_7$  在光催化过程中确实接受了部分光生电子, 由此虽然可以减少光生电子对  $Ag_3PO_4$  的腐蚀, 但同时也减少了  $\cdot O_2^-$  的生成, 影响了对 MB 的降解。

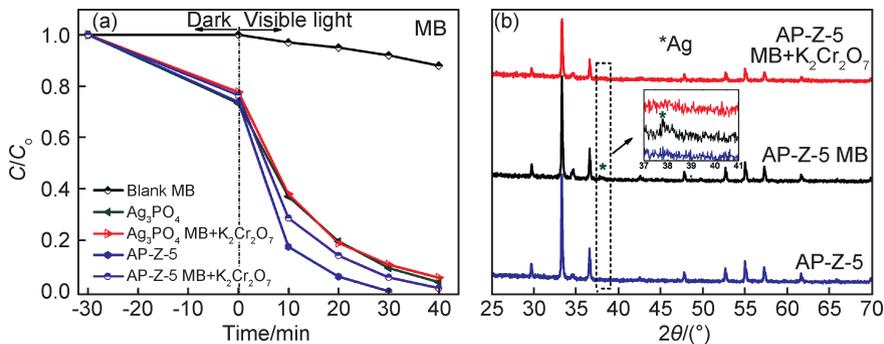


图 6  $Ag_3PO_4$ , AP-Z-5 在混合液中对 MB 的降解效率图(a)和 AP-Z-5 光催化前后的 XRD 对比图(b)

Fig. 6 Photodegradation efficiencies of MB in the presence of  $K_2Cr_2O_7$  by  $Ag_3PO_4$ , AP-Z-5(a) and XRD patterns of AP-Z-5 before and after photodegradation(b)

### 2.3.4 光催化循环测试

分别对  $Ag_3PO_4$ 、AP-Z-5 以及  $Fe(NO_3)_3$  牺牲剂存在下 AP-Z-5 光催化降解 MB 进行循环测试, 结果如图 7 所示。从图 7 中可以看出, 纯  $Ag_3PO_4$  颗粒在循环使用过程中, 光催化性能衰减的比较严重, 4 次以

后光催化效果降至 63% 左右, 而 AP-Z-5 样品循环 4 次以后仍能降解 80% 的 MB。当在光催化过程中添加  $Fe(NO_3)_3$  以后, AP-Z-5 样品在循环 4 次后仍可保持 86% 的降解能力。说明  $ZnO@C$  的引入以及  $Fe(NO_3)_3$  牺牲剂的使用能够有效提高  $Ag_3PO_4$  的光稳定性。

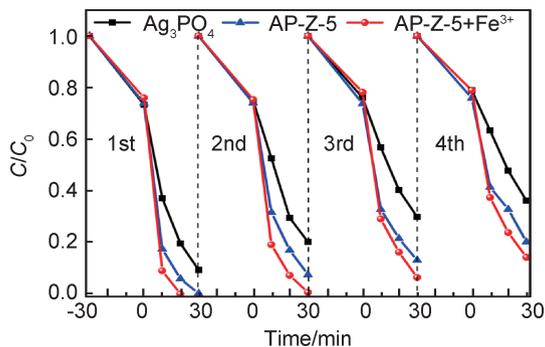


图 7 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 及 AP-Z-5 的光催化降解 MB 循环测试

Fig. 7 Cycling tests for the photodegradation of MB by Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> and AP-Z-5

## 2.4 光催化机理

为了研究 AP-Z-5 的光催化降解机理,在 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 及 AP-Z-5 光催化降解 MB 的过程中分别加入异丙醇 (IPA)、乙二胺四乙酸二钠 (EDTA-2Na) 和对苯醌 (BQ),捕获反应过程中产生的  $\cdot\text{OH}$ ,  $h^+$  和  $\cdot\text{O}_2^-$ , 结果如图 8 所示。从图 8(a) 中可以看出, BQ 和 IPA 的

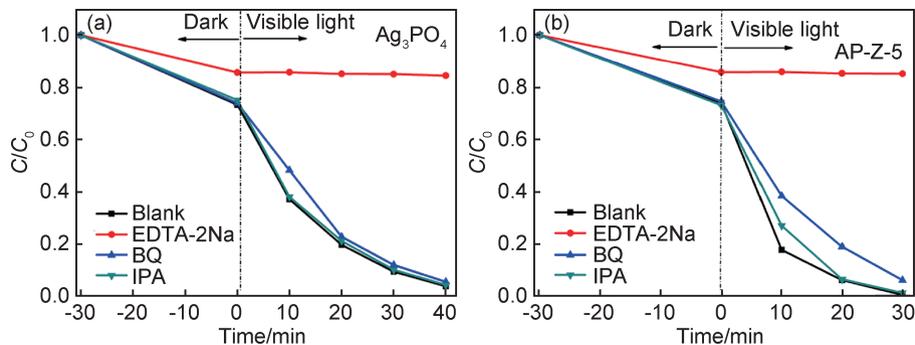


图 8 不同活性物种对 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (a) 及 AP-Z-5 (b) 光催化降解 MB 的影响

Fig. 8 Effect of different active species on the degradation of MB in the presence of Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (a) and AP-Z-5 (b)

根据以上结果,分析推测 AP-Z-5 可见光催化机理如图 9 所示。含有碳球的 AP-Z-5 催化剂较轻,很容易悬浮分散在降解物溶液中与污染物充分接触。当可见光照射到 AP-Z-5 时,Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 价带上的电子将吸收能量跃迁到导带,由于 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 与 ZnO 之间形成 II 型异质结,Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 价带上的  $h^+$  将向 ZnO 转移,使得光生电荷得到了有效分离。同时由于光敏效应,碳球吸收可见光产生的电子将快速注入 ZnO 的导带,这些电子一部分迁移到 ZnO 的表面与吸附的 O<sub>2</sub> 反应生成  $\cdot\text{O}_2^-$ , 参与光催化降解反应,提高了 AP-Z-5 的光催化性能,一部分转移到 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 的导带上。聚集在 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 导带上的部分光生电子会迁移到其表面还原 Ag<sup>+</sup> 造成催化剂的损失,而溶液中加入 Fe<sup>3+</sup> 以后,

加入对 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 光催化降解 MB 影响很小,而 EDTA-2Na 的加入,则明显抑制了 MB 的降解,说明在 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 的光催化降解过程中  $h^+$  是主要活性物种,而  $\cdot\text{OH}$  和  $\cdot\text{O}_2^-$  基本不起作用。在图 8(b) AP-Z-5 的光催化降解过程中,IPA 的加入同样对光催化效果影响很小,说明  $\cdot\text{OH}$  依然不起作用;EDTA-2Na 的加入明显地抑制了 MB 的降解,说明  $h^+$  也依然是主要活性物种;所不同的是 BQ 的加入部分抑制了 MB 的降解,说明此时  $\cdot\text{O}_2^-$  也辅助参与了光催化降解过程。由于 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 的导带位置低于  $E(\text{O}_2/\cdot\text{O}_2^-)$  ( $-0.33\text{V vs NHE}$ )<sup>[17,22]</sup>, 因此纯 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 在光催化降解过程中,表面吸附的 O<sub>2</sub> 很难被光生电子还原为  $\cdot\text{O}_2^-$  参与光催化降解反应。而在 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 与 ZnO@C 复合的 AP-Z-5 催化剂光催化过程中,虽然 ZnO 本身不能在可见光的照射下产生光生电子,但由于碳球具有光敏性,吸收可见光后激发的电子注入 ZnO 的导带<sup>[23]</sup>,而 ZnO 的导带位置高于  $(\text{O}_2/\cdot\text{O}_2^-)$  的氧化还原电位,可以将吸附的 O<sub>2</sub> 还原为  $\cdot\text{O}_2^-$ <sup>[24]</sup>,这些  $\cdot\text{O}_2^-$  辅助参与了 MB 的光催化降解反应过程。

这些 Fe<sup>3+</sup> 将接收光生电子被还原为 Fe<sup>2+</sup>, 从而减少 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 的光腐蚀。溶液中的 Fe<sup>2+</sup> 将被光生空穴氧化为 Fe<sup>3+</sup>, 实现 Fe<sup>3+</sup> 在光催化降解过程中的循环使用。

## 3 结论

(1) 5% ZnO@C 复合 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 的 AP-Z-5 样品具有最佳光催化性能,这主要归因于 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, ZnO 和碳球三者之间的协同作用促进了光生电荷的有效分离以及更多活性物种的产生。

(2) Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 作为牺牲剂可进一步提高 AP-Z-5 的光催化性能和光稳定性。

(3) Cr(VI) 与 MB 混合废水中, AP-Z-5 对 MB 依

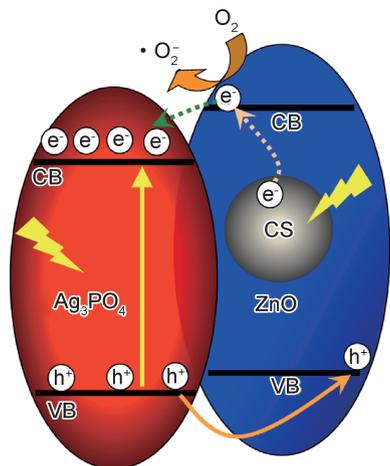


图9 AP-Z-5 可见光催化机理示意图

Fig. 9 Schematic diagram of photocatalytic mechanism of AP-Z-5 under visible light irradiation

然保持较高的光催化降解能力。

#### 参考文献

- [1] YI Z G, YE J H, KIKUGAWA N, et al. An orthophosphate semiconductor with photooxidation properties under visible-light irradiation[J]. *Nature Materials*, 2010, 9(7): 559-564.
- [2] WANG L P, WANG L M, CHU D Q, et al. Tartaric acid-assisted synthesis of  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  hollow microspheres with enhanced photocatalytic properties [J]. *Catalysis Communications*, 2017, 88: 53-55.
- [3] CHEN X J, DAI Y Z, WANG X Y, et al. Synthesis and characterization of  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  immobilized with graphene oxide (GO) for enhanced photocatalytic activity and stability over 2, 4-dichlorophenol under visible light irradiation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 292: 9-18.
- [4] YU H J, YU Y, LIU J H, et al. Space-confined growth of  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  nanoparticles within  $\text{WS}_2$  sheets:  $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{WS}_2$  composites as visible-light-driven photocatalysts for decomposing dyes[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 38(3): 19439-19444.
- [5] TANG C N, LIU E Z, WAN J, et al.  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanoparticles decorated  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  tetrapods as an efficient visible-light-driven hetero-junction photocatalyst [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 181: 707-715.
- [6] LIU L, DING L, LIU Y G, et al. A stable  $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{PANI}$  core@shell hybrid: Enrichment photocatalytic degradation with  $\pi-\pi$  conjugation [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 201: 92-104.
- [7] 赵燕茹, 马建中, 刘俊莉. 可见光响应性 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 ZnO-based nanocomposite photocatalyst [J]. *Journal of Materials Engineering*, 2017, 45(6): 129-137.
- [8] HUI A P, MA J Z, LIU J L. Morphological evolution of Fe doped sea urchin-shaped ZnO nanoparticles with enhanced photocatalytic activity [J]. *Journal of Alloys Compounds*, 2017, 696: 639-647.
- [9] 芦佳, 王辉虎, 董一帆, 等. RGO/ZnO 纳米棒复合材料的合成及光催化性能 [J]. *材料工程*, 2016, 44(12): 48-53.  
LU J, WANG H H, DONG Y F, et al. Synthesis and photocatalytic performance of RGO/ZnO nanorod composites [J]. *Journal of Materials Engineering*, 2016, 44(12): 48-53.
- [10] LIU W, WANG M L, XU C X, et al.  $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{ZnO}$ : an efficient visible-light-sensitized composite with its application in photocatalytic degradation of Rhodamine B [J]. *Materials Research Bulletin*, 2013, 48(1): 106-113.
- [11] 赵晓华, 苏帅, 武广利, 等. 片花状 ZnO@碳球核壳结构的制备及太阳光催化性能 [J]. *无机化学学报*, 2017, 33(2): 277-284.  
ZHAO X H, SU S, WU G L, et al. Preparation and sunlight photocatalytic performance of flower-like ZnO@carbon sphere core-shell structure [J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2017, 33(2): 277-284.
- [12] ZHAO X H, SU S, WU G L, et al. Facile synthesis of the flower-like ternary heterostructure of Ag/ZnO encapsulating carbon spheres with enhanced photocatalytic performance [J]. *Applied Surface Science*, 2017, 406: 254-264.
- [13] CHAI B, LI J, XU Q. Reduced graphene oxide grafted  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  composites with efficient photocatalytic activity under visible-light irradiation [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53: 8744-8752.
- [14] KUMAR P, SOM S, PANDEY M K, et al. Investigations on optical properties of ZnO decorated graphene oxide (ZnO@GO) and reduced graphene oxide (ZnO@r-GO) [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 744: 64-74.
- [15] CHEN Q C, WU Q S. Preparation of carbon microspheres decorated with silver nanoparticles and their ability to remove dyes from aqueous solution [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 283: 193-201.
- [16] ZHOU H, SHEN Y Q, HUANG J, et al. Preparation of mesoporous carbon nitride structure by the dealloying of Ni/a-CN nanocomposites films [J]. *Applied Surface Science*, 2018, 440: 448-457.
- [17] LI X, YU J G, JARONIEC M. Hierarchical photocatalysts [J]. *Chemical Society Reviews*, 2016, 45(9): 2603-2636.
- [18] AKHUNDI A, HABIBI-YANGJEH A. Novel g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nanocomposites: fast microwave-assisted preparation and enhanced photocatalytic performance towards degradation of organic pollutants under visible light [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2016, 482: 165-174.
- [19] BI Y P, OUYANG S X, CAO J Y, et al. Facile synthesis of rhombic dodecahedral AgX/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (X = Cl, Br, I) heterocrystals with enhanced photocatalytic properties and stabilities [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011, 21(13): 10071-10075.
- [20] YUAN Q, CHEN L, XIONG M, et al. Cu<sub>2</sub>O/BiVO<sub>4</sub> heterostructures: synthesis and application in simultaneous photocatalytic oxidation of organic dyes and reduction of Cr(VI) under visible light [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 255: 394-402.
- [21] CHEN X J, DAI Y Z, GUO J, et al. Novel magnetically separable

- reduced graphene oxide (RGO)/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> nanocomposites for enhanced photocatalytic performance toward 2, 4-dichlorophenol under visible light[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, 55(3): 568-578.
- [22] ZHOU L, ZHANG W, CHEN L, et al. Z-scheme mechanism of photogenerated carriers for hybrid photocatalyst Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> in degradation of sulfamethoxazole[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, 487: 410-417.
- [23] ZHAO W R, WANG Y, YANG Y, et al. Carbon spheres supported visible-light-driven CuO-BiVO<sub>4</sub> heterojunction: Preparation, characterization, and photocatalytic properties[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, 116(115): 90-99.
- [24] FAGERIA P, GANGOPADHYAY S, PANDE S, et al. Synthesis of ZnO/Au and ZnO/Ag nanoparticles and their photocatalytic application using UV and visible light[J]. *RSC Advances*, 2014, 48(4): 24962-24972.
- 
- 基金项目:** 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2015ZX07204-002); 河南省高等学校重点科研项目(18A150033); 河南师范大学博士启动基金(qd17121)
- 收稿日期:** 2018-05-31; **修订日期:** 2019-03-05
- 通讯作者:** 娄向东(1964—), 男, 硕士, 教授, 主要从事光催化与气敏材料的研究, 联系地址: 河南省新乡市建设东路 46 号河南师范大学化学化工学院(453007), E-mail: chemenglxd@126.com
- (本文责编: 杨 雪)