

Ag₃PO₄ 的可见光光催化性能及机理分析

王韵芳 樊彩梅*

(太原理工大学化学化工学院, 太原 030024)

摘要: 采用沉淀置换法制备了可见光光催化剂 Ag₃PO₄, 利用 XRD、UV-Vis 及 XPS 等对其进行了结构特性分析, 以水中微污染有机物的降解评价了 Ag₃PO₄ 的光催化活性, 并通过活性物种及能带结构的分析对催化剂的光催化机理进行了推测。结果表明, Ag₃PO₄ 的带隙能约为 1.9 eV、催化剂表面存在的 Ag⁺ 可捕获光生 e⁻、催化剂的价带电位较低, 这有利于 Ag₃PO₄ 在可见光照射下产生的 e⁻-h⁺ 的分离及活性物种 ·OH 的形成。经 60 min 可见光光催化反应, 15 mg·L⁻¹ 的甲基橙和腐殖酸的降解率分别达 97% 和 82%, 比同等条件下 TiO₂-P₂₅ 的降解率还高 40% 和 25%, 光催化剂 Ag₃PO₄ 的用量为 0.6 g·L⁻¹。

关键词: Ag₃PO₄; 沉淀置换法; 可见光; 光催化

中图分类号: O614

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2012)02-0347-05

Ag₃PO₄: Visible Light Photocatalytic Performance and Mechanism

WANG Yun-Fang FAN Cai-Mei*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Visible light photocatalytic material Ag₃PO₄ was prepared by precipitation replacement method and characterized by using XRD, UV-Vis and XPS. The photocatalytic activity was evaluated by means of degradation of micro-organic pollutants in water. The photocatalytic mechanism was discussed based on the active species during photocatalytic process and band structure. The results showed that the band gap was about 1.9 eV, Ag⁺ on the catalyst surface might capture photoelectron e⁻ and the lower valence band potential of Ag₃PO₄. All of these would help for Ag₃PO₄ to separate e⁻-h⁺ pairs generated under visible light irradiation and the formation of reactive species ·OH. After 60 min visible light irradiation, the degradation rate of methyl orange and humic acid with initial concentration of 15 mg·L⁻¹ reached 97% and 82%, respectively, by using 0.6 g·L⁻¹ Ag₃PO₄. This result is better than that of TiO₂-P₂₅ 40% and 25% at the same experimental conditions.

Key words: silver phosphate; precipitation replacement method; visible light; photocatalysis

0 引言

太阳能的利用及环境污染的控制是人类面临和亟待解决的重大课题。自 Fujishima 和 Honda^[1]发现采用 TiO₂ 作为光阳极进行紫外光照射可分解 H₂O 为 H₂ 和 O₂ 以来, 纳米 TiO₂ 半导体光催化氧化技术在环境污染治理领域得到了广泛的关注^[2-3]。然而, 常

用的宽带隙光催化材料 TiO₂ 因量子化效率低(约 4%)^[4]且光催化反应只能在紫外光下进行^[5], 大大限制了其对太阳光的利用。因此, 探索和开发能高效利用太阳光的新型半导体光催化剂是当今研究的热点问题。

最近, Yi 课题组^[6-7]研究发现半导体 Ag₃PO₄ 具有较好的可见光光催化活性, Umezawa 等^[8]也报道了采

收稿日期: 2011-05-07。收修改稿日期: 2011-09-01。

国家自然科学基金(No.20876104)、山西省科技攻关基金(No.20090311082)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: fncm@163.com

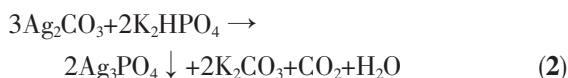
用密度泛函理论计算以分析 Ag_3PO_4 具有良好可见光光催化活性的原因,而对于 Ag_3PO_4 在光催化降解水中有机物的研究还未见报道。

本工作采用一种制备方法简单、无需高温煅烧,具有节能等优点的沉淀置换法,合成一种活性较高的可见光光催化材料 Ag_3PO_4 ,在模拟太阳光氙灯照射下考察了其对水中微污染有机物的光催化降解性能,同时采用 XRD、UV-Vis 及 XPS 对其进行了表征,进而对其光催化机理进行了详细的分析,以期能为 Ag_3PO_4 水中微污染有机物处理的实际应用提供基础数据。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

将稍过量的 NaHCO_3 溶液缓慢滴入 40 mL $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 AgNO_3 溶液中得白色浑浊液 1,滴加完毕后,于室温下继续搅拌 2.5 h;然后,将相应量的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{K}_2\text{HPO}_4$ 溶液缓慢滴入浑浊液 1 中即得 Ag_3PO_4 沉淀,于室温下继续搅拌 5 h,经离心分离并用蒸馏水和无水乙醇洗涤催化剂样品,最后再在 80°C 下干燥 24 h,即可制备出 Ag_3PO_4 光催化材料^[9],过程反应方程式可表示为:



1.2 催化剂的表征

样品的晶体结构采用 Rigaku D/max-2500V 型 X 射线衍射仪分析,X 射线源为 $\text{Cu K}\alpha$ 线,经 $\text{K}\alpha_2$ 剥离处理, $\lambda=0.154\ 06 \text{ nm}$,加速电压为 40 kV ,电流为 100 mA ,扫描速度 $8^\circ \cdot \text{min}^{-1}$,扫描范围 2θ 为 $5^\circ \sim 65^\circ$,步长为 0.02° 。样品的光电子能谱采用 ESCALAB 220i-XL 型光电子能谱仪分析,激发源为 $\text{Al K}\alpha$ 射线,功率约为 300 W ,分析时的基础真空为 $3 \times 10^{-4} \text{ Pa}$,所测元素的结合能均以 C1s 峰(284.6 eV)作为内标校正;催化剂粉体的 UV-Vis 吸收光谱采用 Varian Cary50 紫外-可见分光光度计测定,扫描范围为 $200 \sim 800 \text{ nm}$,数据在室温下的空气氛围中进行采集。

1.3 光催化降解实验

实验采用自制的圆柱形石英玻璃管反应器,反应器的底部可通入空气,有效容积为 70 mL 。侧光源采用 500 W 的氙灯,灯外安装有冷却水夹套以维持

恒定的反应温度。每次实验将 0.03 g 的催化剂加入到 $50 \text{ mL } 15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的甲基橙(MO)或腐殖酸(HA)溶液中,整个反应装置放置于一个覆盖有铝箔纸的黑箱子中以防止光的泄露。反应过程中每隔 10 min 取样 1 次,经离心分离后采用紫外可见分光光度计测定有机物的浓度。有机物的剩余率为: $\eta = C/C_0 \times 100\%$,式中, C 和 C_0 分别为 t 时刻 MO/HA 的浓度和 MO/HA 的初始浓度。在整个实验中将催化剂的活性与 $\text{TiO}_2\text{-P}_{25}$ 进行了比较。 $\text{TiO}_2\text{-P}_{25}$ 的表面积约为 $50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,锐钛矿/金红石质量之比约为 $80/20$ 。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

2.1.1 XRD 分析

图 1 为所制备 Ag_3PO_4 样品的 XRD 图。经与 PDF 标准卡 (No.06-0505) 对照,XRD 图中的衍射角 2θ 为 20.92° 、 29.74° 、 33.36° 、 36.66° 、 47.88° 、 52.76° 、 55.12° 、 57.4° 、 61.74° 分别属于 Ag_3PO_4 的(110)、(200)、(210)、(211)、(310)、(222)、(320)、(321)、(400) 各晶面的特征衍射峰,且峰形尖锐,说明所制备 Ag_3PO_4 催化剂的晶化完整。

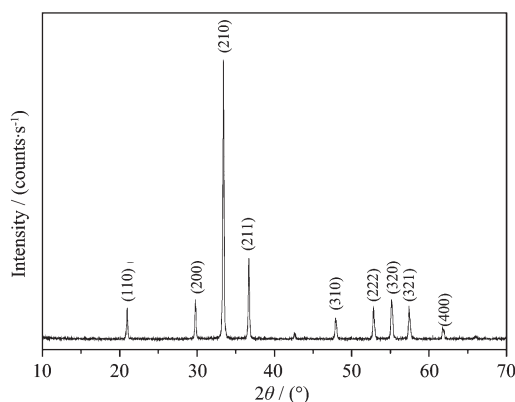


图 1 Ag_3PO_4 的 XRD 图

Fig.1 XRD pattern of Ag_3PO_4

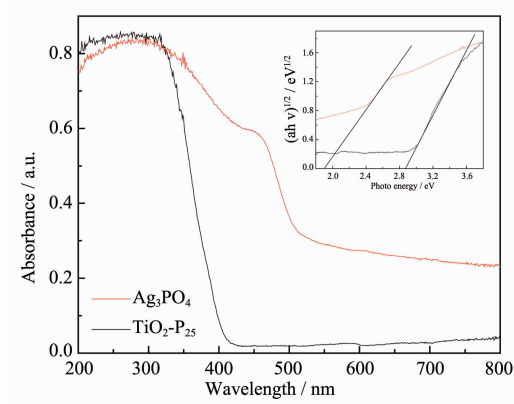
2.1.2 UV-Vis 吸收光谱

图 2 为所制备 Ag_3PO_4 样品与 $\text{TiO}_2\text{-P}_{25}$ 的紫外可见吸收光谱。由图可看出, $\text{TiO}_2\text{-P}_{25}$ 在紫外区具有强烈的吸收,而 Ag_3PO_4 的吸收边缘明显位于可见光区域内,且在 $400 \sim 800 \text{ nm}$ 整个可见光谱范围内均有明显的吸收。考虑到 Ag_3PO_4 为间接半导体,以 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 对 $h\nu$ 作图可获得 Ag_3PO_4 的带隙能,其结果显示 Ag_3PO_4 的带隙能约为 1.9 eV ,这与文献中报道的相吻合。

2.1.3 XPS 分析

为了揭示催化剂的表面结构特性,我们采用 XPS 对样品进行了详细分析。反应前后 Ag_3PO_4 样品的 XPS 图谱如图 3 所示。图 3(a) 为 XPS 全谱图的比较,图中显示反应前后的样品中均含有 Ag、P、O 及 C 原子。 $\text{Ag}3d$ 的高分辨谱图如图 3(b) 所示,反应前 Ag_3PO_4 中 $\text{Ag}3d_{5/2}$ 和 $3d_{3/2}$ 2 个自旋峰分别位于 367.7 和 373.7 eV,这表明反应前催化剂表面的 Ag 原子主要以 Ag^+ ^[10] 或 Ag_2O ^[11] 存在。反应后 $\text{Ag}3d_{5/2}$ 和 $3d_{3/2}$ 的自旋峰位于 367.9 和 373.9 eV,且 2 个峰的结合能之差 $\Delta E_b = E_b(3d_{3/2}) - E_b(3d_{5/2})$ 接近于 6.0 eV,这表明反应后催化剂表面的 Ag 原子是以 Ag^0 存在的^[12-13]。图 3(c) 为 $\text{O}1s$ 的高分辨能谱,样品的 $\text{O}1s$ 经分峰后可分为 530.4 和 532.3 eV 2 个吸收峰。其中,530.4 eV 归属于 Ag_2O 中的 O 元素^[14],而 532.3 eV 归属于 P-O 和 O-H 中的 O 元素^[15]。图 3(d) 为样品的 $\text{P}2p$ 高分辨能谱。由图可见,反应前 $\text{P}2p$ 的结合能为 132.5

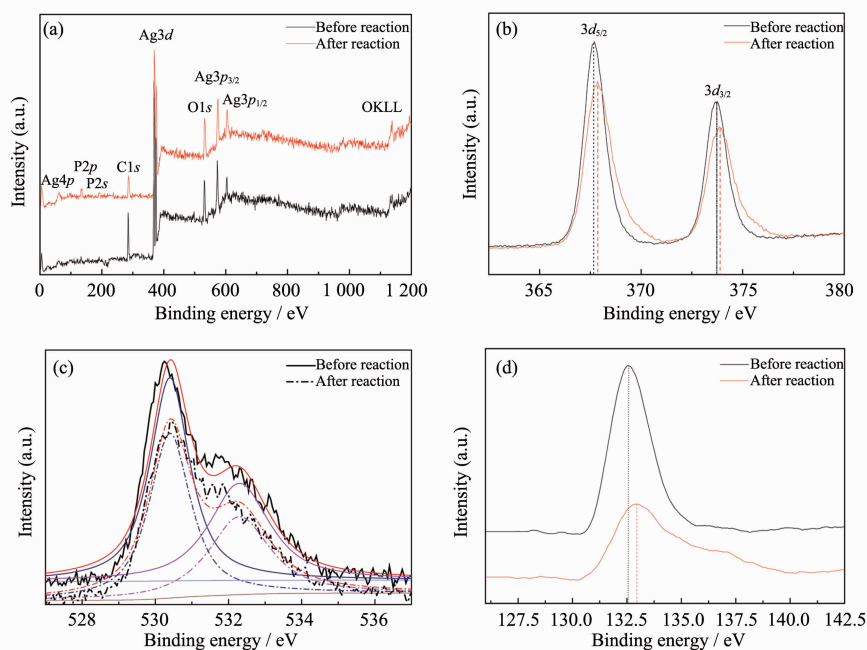
eV 而在反应后为 133.0 eV,经分析可知该峰归属于 PO_4^{3-} 中的 P 元素^[16],且在反应后催化剂的 $\text{P}2p$ 向高结合能方向移动,这说明催化剂表面的 $\text{P}2p$ 在反应前后发生了较大的化学位移。



The inset is the $(\alpha h\nu)^{1/2} \sim h\nu$ curve

图 2 Ag_3PO_4 及 $\text{TiO}_2\text{-P}_{25}$ 的 UV-Vis 光谱

Fig.2 UV-Vis spectra for Ag_3PO_4 and $\text{TiO}_2\text{-P}_{25}$



(a) All spectra; (b) $\text{Ag}3d$; (c) $\text{O}1s$; (d) $\text{P}2p$

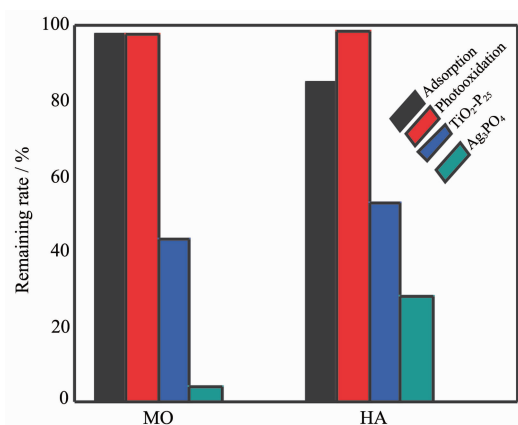
图 3 反应前后 Ag_3PO_4 的 XPS 谱图

Fig.3 XPS spectra of Ag_3PO_4 before reaction and after reaction

2.2 Ag_3PO_4 的可见光光催化活性

图 4 为 60 min 后不同过程在可见光下对 MO 和 HA 的光催化降解情况,其中包括吸附过程(只加催化剂不照光)、光氧化过程(只照光不加催化剂)及光催化过程(加催化剂照光)。为了对比说明同等条件下 $\text{TiO}_2\text{-P}_{25}$ 的光催化情况也列入图中。由图可见,

Ag_3PO_4 对 MO 和 HA 的吸附作用分别为 2.5% 和 15.4%。经 60 min 照射后,MO 和 HA 光氧化降解率分别为 2.5% 和 2%,而在同等条件下 Ag_3PO_4 对 MO 和 HA 的光催化降解作用分别为 97% 和 72.3%,比同等条件下 $\text{TiO}_2\text{-P}_{25}$ 的降解作用提高了约 40% 和 25%。该结果表明,虽然存在催化剂对有机物的吸附

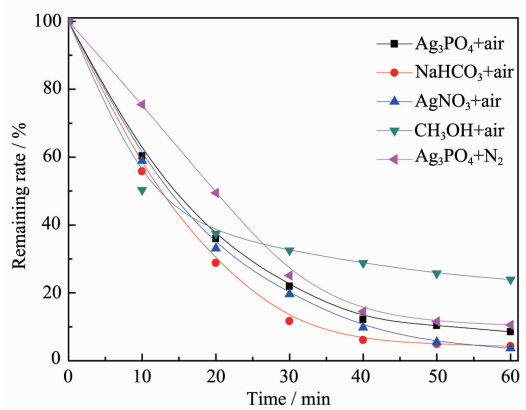
图 4 Ag_3PO_4 的可见光光催化活性Fig.4 Visible light photocatalytic activity of Ag_3PO_4

作用和光氧化作用,但是,两种有机物的降解主要是光催化作用引起的。

2.3 可见光光催化机理的研究

2.3.1 清除剂及 N_2 对 Ag_3PO_4 可见光降解甲基橙的影响

光催化活性通常是由催化剂的表面积、带隙能、光生电子的氧化电位及 e^- - h^+ 的分离等因素决定的^[17]。在实验中,在反应系统中加入 AgNO_3 和 NaHCO_3 分别作为 e^- 、 h^+ 的清除剂^[18-19], 甲醇($V_{\text{CH}_3\text{OH}}: V_{\text{H}_2\text{O}}=1:4$)作为清除表面及体相束缚 $\cdot\text{OH}$ 的清除剂^[20],以考察光催化过程中的活性物种对 MO 降解的影响。通入 N_2 以考察 O_2 的作用^[21]。实验结果如图 5 所示。由图可见,当加入 e^- 、 h^+ 的清除剂 AgNO_3 和 NaHCO_3 时,MO 的降解率均有提高,这说明两者的加入使半导体 Ag_3PO_4 在可见光下产生的 e^- - h^+ 进一步分离,从而使 MO 的降解有所提高。相比较而言,在加入 NaHCO_3 时 MO 的降解率增加的更为明显,这说明在 Ag_3PO_4 的可见光光催化过程中, h^+ 对 MO

图 5 清除剂及 N_2 对甲基橙降解的影响Fig.5 Effects of scavenger and N_2 on degradation of MO

的降解作用要高于 e^- 的作用。若 $\cdot\text{OH}$ 在降解中起着关键作用,则当 $\cdot\text{OH}$ 清除剂甲醇加入时 MO 的降解率将有所降低。由图 5 可见,甲醇加入后特别是在反应后期时 MO 的降解率明显降低,这表明 $\cdot\text{OH}$ 在该过程中为主要的活性物种。另外,与通入空气相比, N_2 通入时 MO 的降解率明显降低了,这主要是因为 N_2 通入时降低了溶解氧捕获光生电子而产生 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 浓度而致。

2.3.2 带隙结构及可见光光催化机理

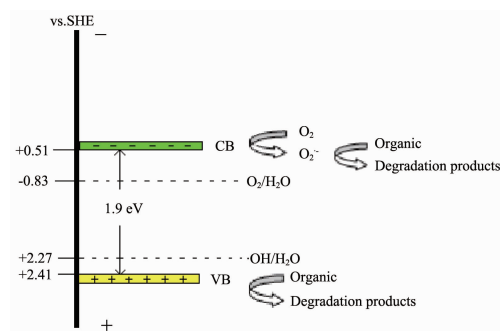
Ag_3PO_4 的价带电位和导带电位可用以下经验公式进行估算^[22-23]:

$$E_{\text{VB}} = X - E_{\text{e}} + 0.5E_{\text{g}} \quad (3)$$

$$E_{\text{CB}} = E_{\text{VB}} - E_{\text{g}} \quad (4)$$

式中 E_{VB} 、 E_{CB} 和 E_{g} 分别为半导体的价带电位、导带电位及带隙能 (根据 UV-Vis 数据其值约为 1.9 eV); X 为半导体的电负性,其值可由半导体组成原子的几何平均值求得, Ag_3PO_4 的 X 值约为 5.96 eV; E_{e} 为绝对真空度下相对于参考电极氧化还原水平的标度因数 (约为 4.5 eV)。根据 (3) 式可计算出 Ag_3PO_4 的 $E_{\text{VB}}=2.41$ eV, $E_{\text{CB}}=0.51$ eV (vs NHE)。由 Ag_3PO_4 的价带电位可知其氧化电位略低于锐钛相 TiO_2 (2.70 eV), 这将有利于光生 h^+ 与 OH^- 反应而产生 $\cdot\text{OH}$ 自由基^[24], 从而提高了 Ag_3PO_4 在可见光照射下产生光生 h^+ 的氧化能力。

根据结合 XPS 分析结果、清除剂影响及 Ag_3PO_4 的带隙结构,推测出 Ag_3PO_4 在可见光作用下降解水中有机物的机理如图 6 所示。首先, Ag_3PO_4 在可见光照射下产生了光生 e^- - h^+ 对。其次,催化剂表面存在的 Ag^+ 捕获 e^- 而还原为单质 Ag , 这大大促进了 e^- - h^+ 对的分离。此外,因催化剂的价带电位为 +2.41 eV 略低于 $\text{OH}^-/\text{H}_2\text{O}$ (2.27 eV), h^+ 易于与 OH^- 反应生成 $\cdot\text{OH}$ 自由基。因此, Ag_3PO_4 在可见光下具有较好的光催化活性。

图 6 Ag_3PO_4 光催化机理示意图Fig.6 Photocatalytic mechanism scheme of Ag_3PO_4

3 结 论

采用沉淀置换法制备了一种新型的 Ag₃PO₄ 可见光光催化剂,以中性条件下水中微污染有机物的降解考察了 Ag₃PO₄ 的光催化活性,并对其进行了物理、化学特性表征及活性物种测试和带隙结构分析,得出以下结论:

(1) Ag₃PO₄ 具有间接半导体结构,其带隙能约为 1.9 eV,材料本身对可见光表现出明显的吸收性能。

(2) Ag₃PO₄ 催化剂表面的 Ag⁺可捕获光生 e⁻而还原为单质银,实现了 e⁻-h⁺对的有效分离;Ag₃PO₄ 的价带电位略低于 OH/H₂O(2.27 eV),有利于光生 h⁺与 OH⁻反应而产生活性物种 OH 自由基,从而提高了 Ag₃PO₄ 的可见光光催化活性。

(3) 在模拟太阳光照射下,0.6 g·L⁻¹ Ag₃PO₄ 经 60 min 可使初始浓度为 15 mg·L⁻¹ 的 MO 和 HA 的降解率分别达 97%和 82%,比同等条件下 TiO₂-P₂₅ 的降解率还高了 40%和 25%。

参考文献:

- [1] Fujishima A, Honda K J. *Nature*, **1972**,**238**:37-38
- [2] Zhang Z, Xu D, Shen M, et al. *J. Water Sci. Technol.*, **2011**, **63**:424-431
- [3] Erzsébet S B, Otilia M, Ottó H, et al. *J. Water Res.*, **2011**, **45**:1617-1628
- [4] Michael R H, Scot T M, Choi W, et al. *J. Chem. Rev.*, **1995**, **95**:69-96
- [5] CHEN Si(陈思), LI Kan(李侃), XU Yun-Lan(徐云兰), et al. *Chinese J. Water Purif. Technol. (Jingshui Jishu)*, **2009**,**28**: 55-59
- [6] Yi Z G, Ye J H, Kikugawa N, et al. *J. Nat. Mater.*, **2010**,**9**: 559-564
- [7] Yi Z G, Withers R L, Liu Y. *J. Electrochem. Commun.*, **2011**,**13**:28-30
- [8] Umezawa N, Shuxin O, Ye J H. *J. Phys. Rev. B*, **2011**,**83**: 035202-1-8
- [9] MA Pei-Yan(马培燕), WU Yan(吴燕). *CN Patent*, 201010516084.6.2011-2-17.
- [10] ZHANG Li-Yuan(张理元), LIU Zhong-Xin(刘钟馨), YU Xiao-Long(于晓龙), et al. *J. Funct. Mater. (Gongneng Cailiao)*, **2010**,**41**:2169-2173
- [11] ZHANG Xi-Yao(张西尧), PAN Xin-Yu(潘新宇), ZHANG Yi-Feng(张琦锋), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.(Wuli Huaxue Xuebao)*, **2003**,**19**:203-207
- [12] Yu J, Xiong J, Cheng B, et al. *J. Appl. Catal. B: Environ.*, **2005**,**60**:211-221
- [13] Sun L, Li J, Wang C L, et al. *J. Hazard. Mater.*, **2009**,**171**: 1045-1050
- [14] WANG Jin-Qing(王金清), YANG Sheng-Rong(杨生荣), WANG Bo(王博), et al. *Chinese J. Chem. Phys. (Huaxue Wuli Xuebao)*, **2003**,**16**:41-44
- [15] Ren T Z, Yuan Z Y, Azoune A, et al. *Langmuir*, **2006**,**22**, 3886-3894
- [16] Yi H H, Yu Q F, Tang X L, et al. *J. Ind. Eng. Chem. Res.*, **2011**,**50**:3960-3965
- [17] Pan C S, Zhu Y F. *J. Environ. Sci. Technol.*, **2010**,**44**:5570-5574
- [18] JIANG Li(蒋丽), YUAN Jian(袁坚), SHANGGUAN Wen-Fen(上官文峰), et al. *J. Wuhan Univ. Technol. (Wuhan Ligong Daxue Xuebao)*, **2010**,**25**:919-923
- [19] Hu C, Peng T W, Hu X X, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, **132**:857-862
- [20] Yin M C, Li Z S, Kou J H, et al. *J. Environ. Sci. Technol.*, **2009**,**43**:8361-8366
- [21] Pan C S, Zhu Y F. *J. Environ. Sci. Technol.*, **2010**,**44**:5570-5574
- [22] Li Y Y, Wang J S, Yao H C, et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2011**,**334**:116-122
- [23] Lü J, Kako T, Li Z S, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2010**,**114**: 6157-6162
- [24] Ma X G, Lu B, Li D, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2011**,**115**: 4927-4934