

p-n 异质结 BiPO₄/Ag₃PO₄ 的制备及其增强的模拟太阳光活性

王昭华¹ 蔡琼瑶¹ 叶挺铭¹ 郭英娜² 耿 直¹ 杨 霞^{*,1} 于洪斌^{*,1}

(¹ 东北师范大学环境学院, 长春 130117)

(² 东北师范大学化学学院, 长春 130024)

摘要: 采用一步水热合成法制备了 BiPO₄、Ag₃PO₄ 和 BiPO₄/Ag₃PO₄ 复合光催化剂, 通过 X 射线粉末衍射(XRD)、X 射线光电子能谱(XPS)、扫描电子显微镜(SEM)、紫外-可见漫反射(UV-Vis DRS)等表征手段对其组成结构、形貌及光吸收性质进行了表征, 结果表明 Ag₃PO₄ 呈块状结构, BiPO₄ 则分布在其表面, 形成的 BiPO₄/Ag₃PO₄ 复合光催化剂具有单斜相和立方晶相结构, 带边吸收拓宽至 571 nm。以甲基橙和加替沙星为目标污染物, 考察了 BiPO₄/Ag₃PO₄ 复合光催化剂在模拟太阳光照射下的降解矿化能力, 结果表明复合催化剂比单一催化剂的降解矿化能力更强, 稳定性更好。此外, 自由基捕获实验表明空穴是该光催化过程中的主要活性物种, ·O₂⁻次之。p-n 异质结的形成使 BiPO₄/Ag₃PO₄ 复合光催化剂具有较强的电子空穴分离能力是光催化活性提高的主要原因, 这与光电流和电化学阻抗谱测试结果相一致。基于以上结果, 文中对 BiPO₄/Ag₃PO₄ 光催化降解有机污染物的机理进行了推测。

关键词: BiPO₄/Ag₃PO₄; 光催化; 模拟太阳光; 甲基橙; 加替沙星

中图分类号: O643 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2017)07-1196-09

DOI: 10.11862/CJIC.2017.140

BiPO₄/Ag₃PO₄ p-n Heterojunction with Enhanced Photocatalytic Activity under Simulated Sunlight Irradiation

WANG Zhao-Hua¹ CAI Qiong-Yao¹ YE Ting-Ming¹ GUO Ying-Na²

GENG Zhi¹ YANG Xia^{*,1} YU Hong-Bin^{*,1}

(¹School of Environment, Northeast Normal University, Changchun 130117, China)

(²School of Chemistry, Northeast Normal University, Changchun 130024, China)

Abstract: BiPO₄, Ag₃PO₄ and BiPO₄/Ag₃PO₄ heterostructure photocatalysts were synthesized by one-step hydrothermal method. X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), scanning electron microscope (SEM) and UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy (UV-Vis DRS) techniques were used to characterize morphology, crystal structure, and absorption spectrum. The SEM results showed that the BiPO₄/Ag₃PO₄ sample was in blocky structure and BiPO₄ distributed on the surface of Ag₃PO₄. The XRD of BiPO₄/Ag₃PO₄ sample displayed monoclinic and cubic crystal structure. The UV-Vis DRS spectra results indicated that the BiPO₄/Ag₃PO₄ sample displayed obviously red shifts compared to BiPO₄ and the light absorption range broaden to 571 nm. Moreover, the photocatalytic activity was evaluated by photodegradation of methyl orange (MO) and gatifloxacin solution under simulated sunlight irradiation. BiPO₄/Ag₃PO₄ exhibits higher degradation and mineralized activities and the better stability on degradation of methyl orange and gatifloxacin than the single BiPO₄ and Ag₃PO₄. Moreover, the test of active radical showed that the h⁺ was the main active radical in the

收稿日期: 2017-01-04。收修改稿日期: 2017-05-09。

国家自然科学基金(No.51478095, 51508078, 51378098)、新世纪优秀人才支持计划(No.NCET-13-0723)、吉林省科技发展计划(No.20160520023JH)、国家水体污染治理重大专项(2014ZX07201-011-004-2)和外国专家千人计划(No.WQ20142200209)资助项目。

*通信联系人。E-mail: yangx881@nenu.edu.cn, yuhb108@nenu.edu.cn

degradation process, $\cdot\text{O}_2^-$ was weaker. The enhanced photocatalytic activity and stability of BiPO₄/Ag₃PO₄ was mainly attributes to the formation of p-n heterojunction interface in BiPO₄/Ag₃PO₄ which facilitated the transfer and separation of photogenerated electron-hole pairs confirmed by the results of transient photocurrent response and electrochemical impedance spectroscopy measurement. Based on the above results, the photocatalytic mechanism for organics degradation over BiPO₄/Ag₃PO₄ was proposed.

Keywords: BiPO₄/Ag₃PO₄; photocatalytic; simulated sunlight; methyl orange; gatifloxacin

0 引言

光催化技术作为一种新兴、节能、高效的污染治理技术,被认为是目前最有应用前景的环境保护和能源转换技术。传统的 TiO₂ 带隙较宽(3.2 eV),只能利用太阳光中 4% 的紫外光部分。随着环境污染和能源危机越来越严重,清洁能源越来越为大家所关注。因此,开发高效的太阳光响应型催化剂成为光催化领域研究热点之一。目前研究较多的具有太阳光响应的光催化剂有改性 TiO₂^[1]、BiVO₄^[2]、WO₃^[3]、Ag₃PO₄^[4]等。根据 Ye 等的研究发现,Ag₃PO₄ 半导体在可见光下能高效地催化降解有机污染物,其活性远高于 BiVO₄ 及商品化的 WO₃^[5]。Ag₃PO₄ 禁带宽度较窄,带隙能为 2.36~2.45 eV,能吸收波长小于 530 nm 的太阳光,在波长小于 480 nm 时的量子产率极高,光生电子和空穴分离效率较高,有着优异的催化活性^[6-7]。但是 Ag₃PO₄ 在水中的溶解度相对较大,在光催化的过程中会发生光腐蚀现象,限制了 Ag₃PO₄ 的进一步推广应用。构建异质结构,进行半导体复合被认为是有效抑制 Ag₃PO₄ 光腐蚀,提高光催化活性的方法之一,研究者们进行了系列研究,如设计具有核壳结构的 Ag₃PO₄@g-C₃N₄ 复合材料,其可见光下照射亚甲基蓝溶液 30 min 降解效率高达 97%,而 Ag₃PO₄ 仅降解了 69%,复合材料在五次循环后仍能保持 81% 的降解活性^[8],还有 Ag₃PO₄/MoS₂ 复合光催化剂构建 Z-scheme 体系^[9]和将 Ag₃PO₄ 量子点负载到 InVO₄/BiVO₄ 晶体表面^[10]等。BiPO₄ 在紫外线照射下,对染料的降解效果比商业化 P25(TiO₂)要更加优越^[11]。然而,BiPO₄ 带隙较宽(3.85~3.93 eV)^[12-13],对可见光的利用率很低。目前,拓宽 BiPO₄ 的可见光响应范围的途径主要是掺杂窄带隙的半导体形成复合材料,已报道的有 AgBr/BiPO₄^[12]、BiOI/BiPO₄^[14]等,对其光催化降解活性都有显著提高。

本研究采用水热法实现窄带隙半导体 Ag₃PO₄

对 BiPO₄ 负载,从而降低了 BiPO₄ 的禁带宽度,Ag₃PO₄ 与 BiPO₄ 形成的异质结构可有效分离光生电子与空穴,进一步提高模拟太阳光光催化降解效率及 Ag₃PO₄ 的稳定性。采用典型染料甲基橙溶液和抗生素加替沙星为目标污染物进行光催化降解及矿化能力研究,文中对催化剂的激发原理,光催化降解活性及稳定性提高的原因进行了深入探讨。

1 实验方法

1.1 光催化剂的制备

称取 0.239 4 g 五水合硝酸铋(Bi(NO₃)₃·5H₂O)和 0.547 9 g 硝酸银(AgNO₃)溶解于 2 mL 2 mol·L⁻¹ 的 HNO₃,依次加入 0.561 8 g 十二水合磷酸氢二钠(Na₂HPO₄·12H₂O)和 20 mL 去离子水,避光搅拌 10 min 后用 2 mol·L⁻¹ NaOH 调节 pH=7.0,继续搅拌 30 min。然后将混合物转移到含聚四氟乙烯内衬的不锈钢水热釜中,以 2 °C·min⁻¹ 的升温速率,升温至 180 °C,并于该温度下保持 12 h。待反应釜自然冷却至室温后取出,离心,水洗固体物质 3 次,去除杂质,离心后的产物在 80 °C 下恒温干燥 8 h。黄色粉末即为 BiPO₄ 和 Ag₃PO₄ 质量比为 1:3 的 BiPO₄/Ag₃PO₄ 复合光催化剂。BiPO₄ 和 Ag₃PO₄ 也按照同样的方法制备。实验中所用的试剂和药品均为分析纯,未经进一步纯化。

1.2 光催化剂的表征

采用日本理学公司生产的 D/max 2000 X-射线粉末衍射仪用 Cu K α 射线($\lambda=0.154\ 16\ \text{nm}$, $U=40\ \text{kV}$, $I=30\ \text{mA}$)从 10°扫描至 80°分析样品的晶相结构;利用德国里奥公司生产的 1530VP 扫描电子显微镜来获得光催化剂的 SEM 微观图像;使用美国瓦里安生产的 Cary 500 UV-VIS-NIR 紫外-可见-近红外光谱仪对光催化剂进行吸收光谱测试;采用英国 Kratos 公司生产的 VG-ADES 400 型 X 射线光电子能谱仪对光催化剂组成进行分析;采用上海辰华仪器公司生产的电化学工作站 CHI660E 进行了光

电流测试,CHI650D 测试了电化学阻抗谱,分析催化剂的电子传输效率和光生载流子的分离情况。

1.3 光催化降解实验

采用北京泊菲莱科技有限公司生产的 PLS-SXE 300 W 氙灯作为外置光源,平均光强度为 $5 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$,光斑直径为 63 mm,发射波长为模拟太阳光谱(320~680 nm)进行光催化降解实验。自制石英反应器直径为 80 mm,用于盛放反应液,其顶端与光源距离约 15 cm。将所制备的催化剂样品(100 mg)和甲基橙溶液($20 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, 100 mL)放置于反应器中,避光搅拌 30 min 以达到吸附-脱附平衡。开启模拟太阳光光源,进行辐照,整个催化过程中持续搅拌。反应液温度通过外部的冷却循环水保持在 20°C 。每隔一定时间,取出约 3 mL 反应液,经离心($8000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 10 min)后对上层清液进行紫外分光光度计检测,选取甲基橙最大吸收波长 464 nm 处测其吸光度。可见光光催化活性实验在模拟太阳光光源中加入 420 nm 滤光片后进行,其它步骤测试方法与前面一致。采用日本岛津公司的 TOC-VCPN 总有机碳分析仪测试不同时间反应液中的总有机碳含量。通过美国 VARIAN 公司生产的 SpectrAA-220FS 型火焰原子吸收分光光度计对催化剂循环使

用 4 次后的降解溶液中的银离子含量进行了检测。

光催化降解代替沙星实验与降解甲基橙实验类似,只需将甲基橙替换为代替沙星($20 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, 100 mL)。采用日本岛津高效液相色谱测定代替沙星溶液的浓度变化。具体检测条件为:LC-18 色谱柱,流动相为乙腈与 $0.025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{HPO}_4$ (用磷酸调节 pH 值至 3.2)以体积比 25:75 混合的溶液,柱温 35°C ,流速为 $0.8 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,流动相使用前进行超声脱气。采用紫外检测器,检测波长为 293 nm。

光催化降解效率 η 用公式(1)计算,其中 C_0 为目标污染物的初始浓度, C_t 为目标降解物在 t 时刻的浓度。

$$\eta = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

2 结果与讨论

2.1 $\text{BiPO}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 复合型光催化剂的表征

图 1 为 Ag_3PO_4 、 $\text{BiPO}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 的 SEM 照片,可以观察到图 1(a)中 Ag_3PO_4 呈多面体块状结构,尺寸为 $1\sim 3 \mu\text{m}$ 。由图 1(b)可知,在块状 Ag_3PO_4 上,片状 BiPO_4 分布在其表面。

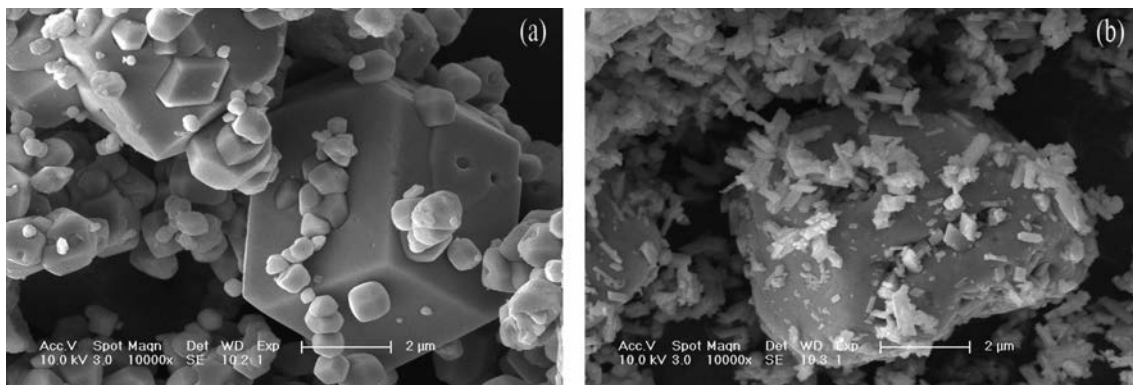


图 1 (a) Ag_3PO_4 , (b) $\text{BiPO}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 的 SEM 照片

Fig.1 SEM images of (a) Ag_3PO_4 and (b) $\text{BiPO}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$

样品的晶相结构可通过 X 射线粉末衍射测试获得,在图 2 中可以观察到 BiPO_4 样品在 14.56° , 20.04° , 29.40° , 31.28° 处的衍射峰,与标准卡片(JCPDS No.80-209)对比可知,分别对应于单斜相独居石结构 BiPO_4 的(101), (011), (120), 和(012)晶面^[5]。相同条件下制备的 Ag_3PO_4 中位于 20.88° , 33.28° , 36.56° 处的衍射峰分别对应于立方相 Ag_3PO_4 的(110), (210)和(211)晶面(JCPDS No.06-0505)^[15]。 $\text{BiPO}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 复合催化剂的衍射峰更加尖锐,半峰宽更

窄,表明结晶度较高,可分别在图中找到归属于 BiPO_4 和 Ag_3PO_4 的特征衍射峰,其中 29.05° 处的衍射峰强度明显增强,并发生了少许位移,这表明该复合材料 BiPO_4 与 Ag_3PO_4 之间不是简单的物理混合。

图 3 对比研究了 BiPO_4 、 Ag_3PO_4 、 $\text{BiPO}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 复合光催化剂的光吸收特性。由图 3 可知 BiPO_4 的带边吸收在 321 nm,只在紫外光区有吸收, Ag_3PO_4 的带边吸收拓宽至 555 nm,在整个可见光区都有吸收, $\text{BiPO}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 复合光催化剂在紫外光和可见光

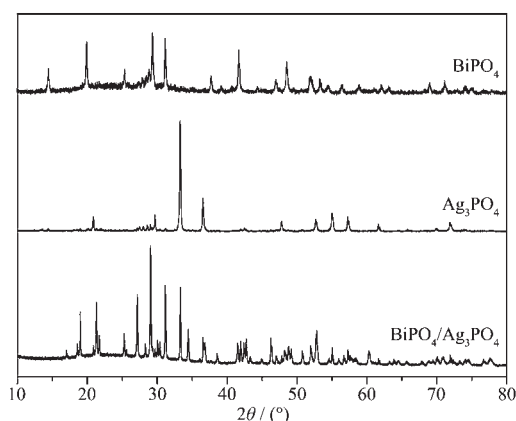


图 2 所制备样品的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of as prepared samples

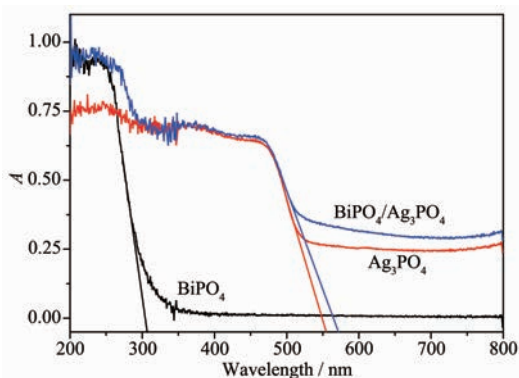


图 3 所制备样品的 UV-Vis DRS 谱图

Fig.3 UV-Vis DRS spectra of as prepared samples

区域的吸收强度与 Ag₃PO₄、BiPO₄ 的相比都有较大程度的增强,带边吸收拓宽至 571 nm。进一步根据公式(2)计算所制备样品的带隙能,其中 λ_g 为波长, E_g 为带隙能。根据各物质吸收波长,可以得出 Ag₃PO₄、BiPO₄、BiPO₄/Ag₃PO₄ 的带隙能分别为 2.23、3.86、2.17 eV。因此,BiPO₄/Ag₃PO₄ 复合光催化剂更易被模拟太阳光所激发。

$$E_g = \frac{1240}{\lambda_g} \quad (2)$$

2.2 光催化降解及矿化研究

工业生产染料产生的废水中含有大量的染料,染料有着色度高、毒性强、有机物含量高等特点,对环境和人类健康有着潜在危害^[16]。加替沙星是典型的第四代新型氟喹诺酮类抗生素,主要用于呼吸道、泌尿道等部位的急、慢性感染,也广泛应用于养殖业和食品加工业^[17]。但是动物对抗生素的吸收利用能力较差,除了少部分会残留在体内之外,大部分会以原药和代谢产物排出体外,并进入到城市污水处理系统^[18]。本文以染料甲基橙和抗生素加替沙星为目标分子,考察了 BiPO₄、Ag₃PO₄、BiPO₄/Ag₃PO₄ 复合光催化剂在模拟太阳光照射下的光催化降解活性。

由图 4(a)可知,甲基橙溶液在不添加催化剂经模拟太阳光 30 min 照射时,甲基橙基本不发生光解。BiPO₄ 为催化剂时降解活性较差,相同照射时间下,甲基橙仅降解了 6.4%,因为 BiPO₄ 带隙能较宽为 3.86 eV,难以被模拟太阳光所激发。纯 Ag₃PO₄ 在模拟太阳光下表现出一定的活性,降解 10 min 时效率达到 82.0%。BiPO₄/Ag₃PO₄ 复合光催化剂在此时降解效率高达 95.3%,模拟太阳光下光催化降解甲基橙活性的催化剂顺序依次为:BiPO₄/Ag₃PO₄ > Ag₃PO₄ > BiPO₄ > 直接光解。为评价 BiPO₄/Ag₃PO₄ 在可见光下的光催化降解能力,对模拟太阳光光源加入 420 nm 的滤光片(Visible light),照射 10 min 后,甲基橙的光催化降解效率为 84.6%。图 4(b)对比了模拟太阳光和可见光下甲基橙溶液降解的动力学,符合准一级反应动力学方程 $\ln(C_t/C_0) = -kt$,反应速率常数 k 分别为 0.242 1 和 0.192 9 min⁻¹,模拟太阳光

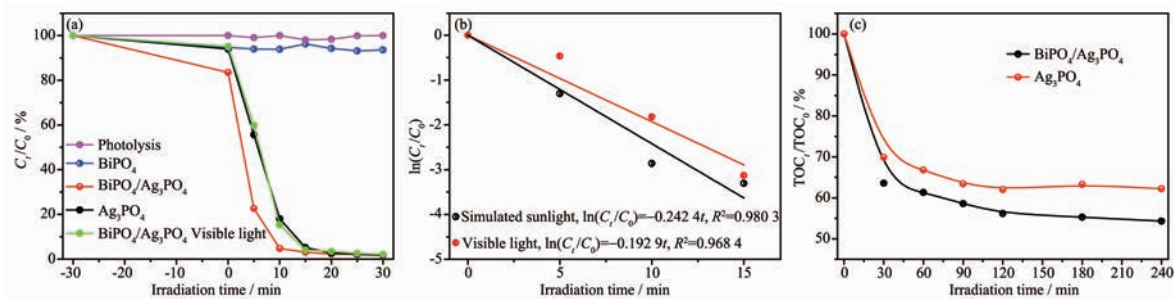


图 4 (a) 甲基橙在模拟太阳光照射下的光催化降解曲线, (b) 甲基橙在模拟太阳光和可见光下的降解动力学曲线及 (c) 甲基橙在模拟太阳光照射下 TOC 变化曲线

Fig.4 (a) Degradation of methyl orange, (b) Kinetics of degradation of methyl orange under simulated sunlight and visible light irradiation, (c) TOC changes on the degradation of methyl orange under simulated sunlight

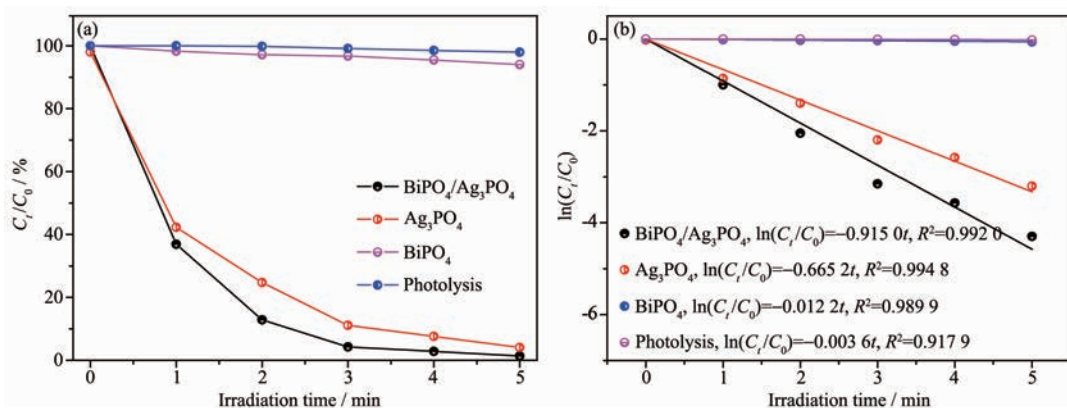


图 5 加替沙星在模拟太阳光下的(a) 光催化降解曲线(b) 降解动力学曲线

Fig.5 (a) Degradation curve and (b) the kinetics of degradation of gatifloxacin under the simulated sunlight irradiation

照射下的反应速率常数为可见光下的 1.26 倍,表明模拟太阳光中的紫外部分对光催化活性有一定贡献,但是可见区的光谱响应是其活性的主要来源。该结果与紫外可见漫反射吸收光谱结果相一致。TOC 是评价催化剂对有机污染物矿化能力的重要指标^[9],因而进行了甲基橙的矿化研究。采用 BiPO₄/Ag₃PO₄ 作为光催化剂时,延长模拟太阳光照射时间至 4 h,甲基橙的矿化率达到 45.71%,而相同照射时间下 Ag₃PO₄ 作为光催化剂时,甲基橙矿化率为 37.77%,如图 4(c)所示。经过 N-H 键断裂,苯环裂解,脱 N 等一系列过程,甲基橙分子逐渐分解,TOC 含量降低,最终将转化为 CO₂ 和 H₂O 等小分子^[20]。

选用无色的典型抗生素加替沙星为目标污染物,不加光催化剂,对其进行直接光解实验,在模拟太阳光照射 5 min 时其浓度未发生变化,表明加替沙星在模拟太阳光下此时间内能够稳定的存在。由图 5(a)可知,Ag₃PO₄、BiPO₄/Ag₃PO₄ 复合光催化剂催化降解加替沙星 3 min 时,两者的降解效率分别达到 88.9%、95.7%,而此条件下 BiPO₄ 降解体系基本未表现出降解活性,该降解规律与甲基橙的降解规律一致。进一步对加替沙星的降解过程进行动力学拟合,由图 5(b)可知加替沙星模拟太阳光下的降解过程符合准一级反应动力学方程。BiPO₄/Ag₃PO₄ 作为催化剂时反应速率常数 k 为 0.915 0 min⁻¹,约为 Ag₃PO₄ ($k=0.665$ 2 min⁻¹) 的 1.4 倍、BiPO₄ ($k=0.012$ 2 min⁻¹) 的 75 倍。

2.3 BiPO₄/Ag₃PO₄ 稳定性分析

甲基橙降解的循环实验结果如图 6 所示,经过 4 次循环后 Ag₃PO₄ 作为催化剂时,降解甲基橙能力明显下降,30 min 光照后的甲基橙降解效率由第 1

次的 98.2%,降低为第 4 次的 4.6%,此时溶液中银离子浓度为 96.88 μg·mL⁻¹。而经 4 次循环后 BiPO₄/Ag₃PO₄ 复合催化剂的光催化降解能力也有所下降,但降解效率仍能达到 22.1%,银离子含量也明显降低,为 59.92 μg·mL⁻¹。溶液中的银离子含量越高表明催化剂光腐蚀越严重越不稳定,因而可知 BiPO₄ 对 Ag₃PO₄ 负载有助于提高 Ag₃PO₄ 的稳定性。这是由于 BiPO₄/Ag₃PO₄ 形成 p-n 异质结后,较有效地促进了电子的转移,减少了 Ag₃PO₄ 中银离子与电子的相互作用,从而在一定程度上抑制了 Ag₃PO₄ 的光腐蚀。

进一步对循环前后催化剂中 Ag3d 的 XPS 谱图进行对比,如图 7(a)所示,BiPO₄/Ag₃PO₄ 中 Ag3d 两个峰的结合能分别由循环前的 367.88、373.83 eV 变为循环后的 367.84、373.79 eV,表明样品中有部

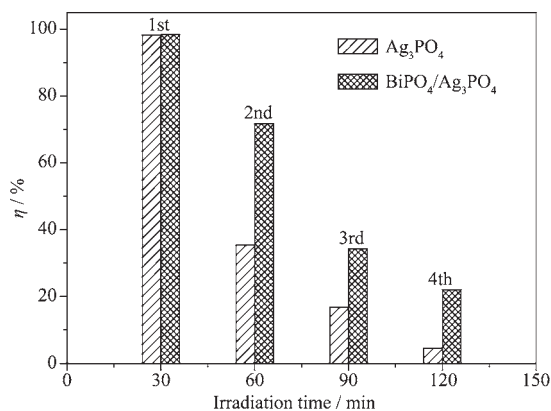
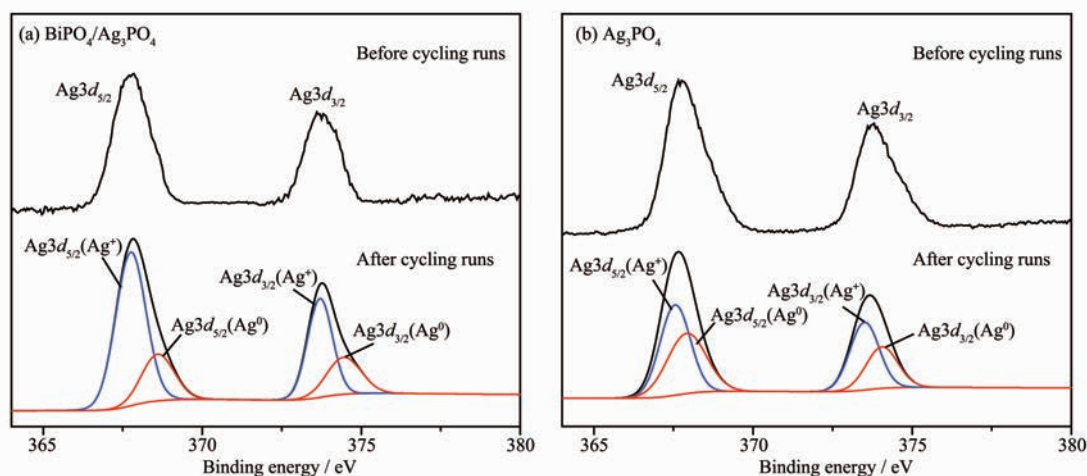


图 6 Ag₃PO₄ 和 BiPO₄/Ag₃PO₄ 模拟太阳光照射下降解甲基橙的循环实验

Fig.6 Cycling runs of Ag₃PO₄ and BiPO₄/Ag₃PO₄ for the degradation of methyl orange under the simulated sunlight irradiation

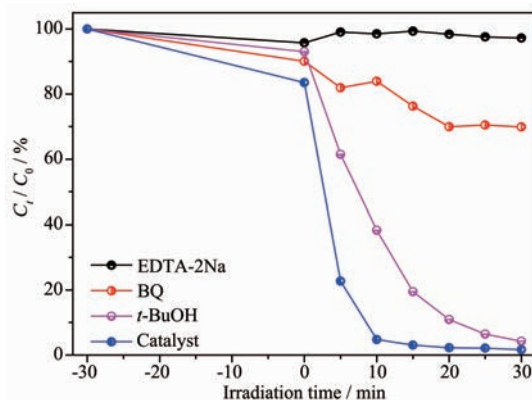
图 7 循环前后 $\text{Ag}3d$ XPS 谱图(a) $\text{BiPO}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 和(b) Ag_3PO_4 Fig.7 XPS spectra of $\text{Ag}3d$ from (a) $\text{BiPO}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ and (b) Ag_3PO_4 before and after cycling runs

分 Ag_3PO_4 被光腐蚀生成了单质银,这也是活性下降的主要原因。而图 7(b)中 Ag_3PO_4 的 $\text{Ag}3d$ 结合能分别由 367.76、373.77 eV 变为 367.67、373.68 eV。对比可知循环前后 Ag_3PO_4 中 $\text{Ag}3d$ 的结合能位移比循环前后 $\text{BiPO}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 中 $\text{Ag}3d$ 的结合能的位移更加明显,表明 Ag_3PO_4 光腐蚀生成单质银更严重。通过计算,循环后 $\text{BiPO}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 中 Ag^0 含量占总银量的 28.0%,而 Ag_3PO_4 作为催化剂的体系中有 43.8% 的 Ag^0 存在,说明 $\text{BiPO}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 在降解过程中催化剂表面形成的 Ag^0 更少^[21],与循环实验中 $\text{BiPO}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 的光催化活性和稳定性比 Ag_3PO_4 的更好这一结果相一致。

2.4 $\text{BiPO}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 光催化活性物种的检测

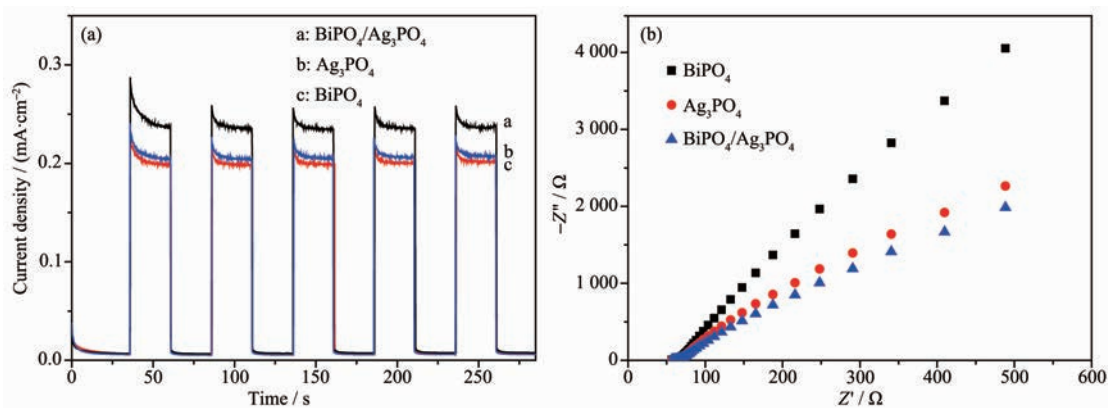
以 $\text{BiPO}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 为催化剂,分别在降解甲基橙的体系中加入叔丁醇、EDTA-2Na 和对苯醌作为羟基自由基、空穴和超氧自由基的捕获剂。如图 8 所示,向光催化反应体系加入 1 mmol·L⁻¹ 叔丁醇(*t*-BuOH)来捕获羟基自由基($\cdot\text{OH}$),与未加入 *t*-BuOH 的反应体系相比,甲基橙的降解速率变化不大。说明 $\text{BiPO}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 复合光催化剂在光催化降解过程中只产生了少量的 $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{OH}$ 不是光催化反应的主要活性物种。当向光催化体系中加入空穴(h^+)捕获剂 1 mmol·L⁻¹ EDTA-2Na 时,光催化剂的催化活性明显受到抑制,甲基橙在模拟太阳光照射下降解效率仅为 3.8%,基本上不降解;引入超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)捕获剂 1 mmol·L⁻¹ 对苯醌(BQ)时,光催化剂的催化活性也有所下降,甲基橙的降解速率减小,降解效率为 30.1%。综上所述, $\text{BiPO}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 光催化剂在光

催化过程中产生的最主要的活性物种是空穴(h^+),其次是超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$),即污染物在降解过程中直接通过空穴(h^+)和超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)进行氧化。

图 8 不同自由基捕获下 $\text{BiPO}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 降解甲基橙曲线Fig.8 Methyl orange degradation curves of $\text{BiPO}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ under different radical scavenger

2.5 光电化学性质测试

电子与空穴的分离效率是光催化反应的关键,半导体光催化剂的导带产生的光生电子能够形成光电流,而留下空穴在价带上。因此,光电流信号越强代表光生电子与空穴的分离效率越高^[22]。对所制备样品进行了光电化学性质研究,结果如图 9(a)所示,当光源关闭时光电流强度极低,而当光源打开后则显著增加到 0.2 mA·cm⁻² 左右。其中 $\text{BiPO}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 的光电流强度最高为 0.235 mA·cm⁻²,表明 $\text{BiPO}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 电极中光生电子与空穴的分离能力最强。为了进一步揭示光催化机制,进行了电化学阻

图 9 BiPO₄, Ag₃PO₄ 和 BiPO₄/Ag₃PO₄ 的(a) 光电流和(b) 电化学阻抗谱测试Fig.9 (a) Transient photocurrent density responses and (b) electrochemical impedance spectroscopy of BiPO₄, Ag₃PO₄ and BiPO₄/Ag₃PO₄

抗谱测试研究界面电荷分离效率。如图 9(b)所示, BiPO₄/Ag₃PO₄ 的 Nynquist 曲线的圆弧半径比 Ag₃PO₄ 和 BiPO₄ 的要小, 圆弧半径越小意味着光生电子-空穴对越有效的分离和电极-电解质界面上的电荷迁移效率越高^[23-25]。因而 BiPO₄/Ag₃PO₄ 复合体系较之单一体系其光催化活性有所提高。

2.6 BiPO₄/Ag₃PO₄ 光催化机理探讨

根据以上实验结果, 分析 BiPO₄/Ag₃PO₄ 复合催化剂在模拟太阳光下具有较高的光催化活性, 首先归因于 p 型 Ag₃PO₄ 和 n 型 BiPO₄ 间形成了 p-n 异质结, 其次与 PO₄³⁻ 的特性也有关。根据公式(3)(4)计算所制备的 Ag₃PO₄ 和 BiPO₄ 的导带和价带位置。

$$E_{VB} = X - E_c + 0.5E_g \quad (3)$$

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

其中, E_{VB} 是半导体催化剂的价带能, E_{CB} 是其导带能, X 是其电负性, E_c 是自由电子在氢电极电势下的能量值(4.5 eV), E_g 是半导体禁带宽度。Ag₃PO₄ 和

BiPO₄ 的 X 值分别为 5.96 eV 和 6.49 eV^[26]。由图 3 已知 Ag₃PO₄、BiPO₄ 的带隙能(E_g)分别为 2.23、3.86 eV。因此, 计算得 Ag₃PO₄ 的价带边为 2.58 eV, 导带边为 0.34 eV; BiPO₄ 的价带边为 3.92 eV, 导带边为 0.06 eV。

据此, 磷酸银和磷酸铋的能带结构如图 10 所示。半导体的导带和价带的位置决定了光生空穴与光生电子对的分离程度, 最终决定了光催化活性。p 型 Ag₃PO₄ 的费米能级靠近其价带边, n 型 BiPO₄ 的费米能级靠近其导带边, Ag₃PO₄ 的费米能级低于 BiPO₄ 的费米能级, 两者未结合前结构为嵌套式, 如图 10(a)所示。当 p 型 Ag₃PO₄ 和 n 型 BiPO₄ 结合后, p 区和 n 区电子空穴未达到平衡, BiPO₄ 电子向 Ag₃PO₄ 扩散, 而 Ag₃PO₄ 空穴向 BiPO₄ 扩散, 而在 BiPO₄ 留下固定的正电荷, 在 Ag₃PO₄ 留下固定的负电荷, 这些电荷产生了从 n 型 BiPO₄ 指向 p 型 Ag₃PO₄ 的内建电场。当电子和空穴的扩散达到平衡

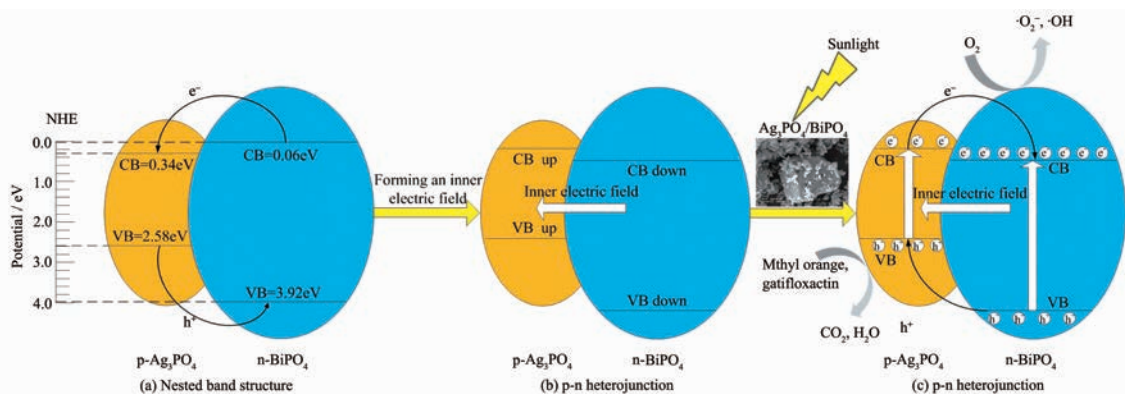


图 10 (a) BiPO₄/Ag₃PO₄ 嵌套式结构, (b) BiPO₄/Ag₃PO₄ p-n 异质结形成, (c) BiPO₄/Ag₃PO₄ 受光激发后电子传递路径
Fig.10 (a) Nested band structure of BiPO₄ and Ag₃PO₄ (b) contacted formation of p-n heterojunction and (c) electron transport paths of BiPO₄/Ag₃PO₄ after photoexcitation

后,Ag₃PO₄与BiPO₄达到了统一费米能级。此时,如图10(b)所示,Ag₃PO₄的能带上移,BiPO₄的能带下移,Ag₃PO₄的导带边高于BiPO₄的导带边,形成了交互式的p-n异质结构,更有利于光生电子-空穴对的分离^[26]。

当复合催化剂受到模拟太阳光照射时,如图10(c)所示,p型Ag₃PO₄被光激发,价带上的电子跃迁到导带,从而形成电子-空穴对。由于内建电场的作用,p型Ag₃PO₄的电子会穿过p-n异质结进入到n型BiPO₄,之后,在内部电场的作用下,p型Ag₃PO₄的光生电子会有效地发生界面转移到n型BiPO₄区域,并迅速被氧分子捕获,生成·O₂⁻或·OH,因而实现了光生电子与空穴的有效分离。与此同时,n型BiPO₄的空穴也穿过p-n异质结进入到p型Ag₃PO₄区域。迁移的空穴与Ag₃PO₄自身受光激发形成的空穴在p型Ag₃PO₄的价带上累积,迅速将吸附在催化剂表面的甲基橙、加替沙星分子氧化,经过4h光催化降解实验,总有机碳降解率达到45.71%,进一步延长光照时间,有机物分子最终将矿化为CO₂、H₂O等无机小分子,这与自由基捕获实验证明空穴是氧化有机污染物的关键的结果一致。

此外,Pan等^[11,27]研究发现PO₄³⁻有利于光催化过程的进行。首先,PO₄³⁻存在大量的电子云重叠,光生电子受到其排斥,而光生空穴被吸引集聚到PO₄³⁻附近,这为光生电子-空穴对的分离提供了有利条件。其次,PO₄³⁻有较强的P-O共价键,PO₄³⁻很难形成氧化价键,减少了光生电子空穴对复合的概率。最后,PO₄³⁻有较强的亲水性,因此,H₂O易被吸附在光催化剂表面,被空穴氧化生成·OH,·OH进一步与甲基橙、加替沙星等污染物发生作用。

3 结 论

采用水热合成法一步成功制备了p-n异质结BiPO₄/Ag₃PO₄光催化剂,其在模拟太阳光光照10min后,甲基橙降解效率高达95.3%,加替沙星在光照3min后降解率为95.7%,而经过4次循环后甲基橙的降解效率仍能达到22.1%,表现出比单一催化剂更高的光催化降解活性和稳定性。复合光催化剂光谱吸收拓宽至571nm,带隙能降低为2.17eV,使其更易被模拟太阳光所激发,在p-n异质结的作用下,实现了电子-空穴对的有效分离,进而空穴对有机物有效降解,此外PO₄³⁻的特性也是复合光催化剂活性提高的原因之一。

参考文献:

- [1] KUANG Yuan-Jiang(匡元江), GU Yao(古瑶), GUO Li-Mei(郭丽梅), et al. *Chem. J. Chinese Universities*(高等学校化学学报), **2015**,**36**(6):1174-1179
- [2] LIU Kun-Jie(刘坤杰), CHANG Zhi-Dong(常志东), LI Wen-Jun(李文军), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2011**,**27**(8):1465-1470
- [3] Yao S Y, Zhang X, Qu F Y, et al. *J. Alloys Compd.*, **2016**, **689**:570-574
- [4] Xie Y, Huang Z H, Zhang Z J, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2016**, **389**:56-66
- [5] Yi Z G, Ye J H, Kikugawa N, et al. *Nat. Mater.*, **2010**,**9**(7):559-564
- [6] Bi Y P, Ouyang S X, Umezawa N, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**,**133**(17):6490-6492
- [7] Shekofteh-Gohari M, Habibi-Yangjeh A. *Ceram. Int.*, **2016**, **42**(14):15224-15234
- [8] Liu L, Qi Y H, Lin S L, et al. *Appl. Catal., B*, **2016**,**183**:133-141
- [9] Zhu G S, Zhang L, Jiang B, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2016**,**377**:99-108
- [10] Lin X, Guo X Y, Shi W L, et al. *Catal. Commun.*, **2015**,**71**:21-27
- [11] Pan C S, Zhu Y F. *Environ. Sci. Technol.*, **2010**,**44**(14):5570-5574
- [12] Xu H, Xu Y G, Li H M, et al. *Dalton Trans.*, **2012**,**41**(12):3387-3394
- [13] YIN Yan-Feng(尹延峰), ZHOU Feng(周锋), ZHAN Su(詹溯), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2016**,**32**(3):483-490
- [14] Cao J, Xu B Y, Lin H L, et al. *Chem. Eng. J.*, **2013**,**228**:482-488
- [15] Wu S Y, Zhang H, Wu Y Y, et al. *Ceram. Int.*, **2014**,**40**(9):14613-14620
- [16] WANG Hui-Li(王会丽), ZHAO Yue(赵越), MA Le-Kuan(马乐宽), et al. *Chem. J. Chinese Universities*(高等学校化学学报), **2016**,**37**(2):335-341
- [17] Jiang Z M, Li G Y, Zhang M X. *Sens. Actuators B*, **2016**, **228**:59-65
- [18] Seifrtová M, Nováková L, Lino C, et al. *Anal. Chim. Acta*, **2009**,**649**(2):158-179
- [19] Lü Y H, Pan C S, Ma X G, et al. *Appl. Catal., B*, **2013**,**s138**-139(28):26-32
- [20] Yang Y X, Guo W, Guo Y N, et al. *J. Hazard. Mater.*, **2014**, **271**:150-159
- [21] Zhang J, Yu K, Yu Y, et al. *J. Mol. Catal. A: Chem*, **2014**, **391**(1):12-18

-
- [22]Xiang Q, Yu J, Jaroniec M. *J. Phys. Chem. C*, **2011**,**115**(15): 7355-7363
- [23]Liu L, Qi Y H, Hu J S, et al. *Mater. Lett.*, **2015**,**158**:278-281
- [24]Chen D M, Wang K W, Ren T Z, et al. *Dalton Trans.*, **2014**, **43**:13105-13114
- [25]Liang L H, Lin S L, Liu L, et al. *Appl. Catal., B*, **2015**,**164**: 192-203
- [26]Mohaghegh N, Rahimi E, Gholami M R. *Mater. Sci. Semicond. Process.*, **2015**,**39**:506-514
- [27]Huang K, Lü Y H, Zhang W, et al. *Mater. Res.*, **2015**,**18**(5): 939-945