

Ag₃PO₄/Ag₂S/g-C₃N₄ 复合光催化剂的制备与性能

邓军阳 汪 杰 朱思龙 聂龙辉*

(湖北工业大学材料与化学工程学院, 武汉 430068)

摘要: 通过沉积法和离子交换法成功地制备了 Ag₃PO₄/Ag₂S/g-C₃N₄ 复合型光催化剂。利用 X 射线多晶粉末衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、X 射线光电子能谱(XPS)、N₂ 吸附-脱附等温线、紫外-可见漫反射光谱、荧光光谱等手段对样品进行了表征。通过降解罗丹明 B 考察其可见光催化活性及稳定性,研究了硫化钠与磷酸银物质的量的比值($n_{\text{Na}_2\text{S}}/n_{\text{Ag}_3\text{PO}_4}$)、g-C₃N₄ 添加量对所制备复合光催化材料性能的影响,同时对光催化机理进行了探讨。结果表明,随着 $n_{\text{Na}_2\text{S}}/n_{\text{Ag}_3\text{PO}_4}$ 的增加,所得复合催化材料活性先增加后降低;当 $n_{\text{Na}_2\text{S}}/n_{\text{Ag}_3\text{PO}_4}$ 为 1.5%、g-C₃N₄ 与 Ag₃PO₄ 的质量比为 3:7 时制备的催化剂 ASC1.5 的光催化活性最好,在可见光照射下,40 min 内可将罗丹明 B 完全降解,且 5 次循环使用后仍保持较高的催化活性。和 Ag₃PO₄ 相比,Ag₃PO₄/Ag₂S/g-C₃N₄ 复合型光催化材料的活性与稳定性都得到明显提高,这主要归因于复合催化剂比表面积和孔结构的增加,载流子分离效率的提高。光催化机理研究表明,空穴(h⁺)、超氧阴离子自由基(·O²⁻)和羟基自由基(·OH)都是光催化过程中的主要活性物种。三者作用大小依次为:h⁺>·O²⁻>·OH。

关键词: Ag₃PO₄; g-C₃N₄; Ag₂S; 光催化; 可见光

中图分类号: O643.36

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2019)06-0955-10

DOI: 10.11862/CJIC.2019.127

Preparation and Performance of Ag₃PO₄/Ag₂S/g-C₃N₄ Composite Photocatalyst

DENG Jun-Yang WANG Jie ZHU Si-Long NIE Long-Hui*

(School of Materials and Chemical Engineering, Hubei University of Technology, Wuhan 430068, China)

Abstract: Ag₃PO₄/Ag₂S/g-C₃N₄ composite photocatalysts were successfully prepared by a deposition-ion exchanged combined method. And the obtained samples were characterized by X-ray powder diffractometer (XRD), scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscope (TEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), N₂ adsorption and desorption isotherms, UV-visible diffuse reflectance spectroscopy, fluorescence spectrophotometry and so on. The catalytic activity and stability of the catalysts were evaluated by degradation of rhodamine B under visible light. The effect of molar ratio of sodium sulfide to silver phosphate ($n_{\text{Na}_2\text{S}}/n_{\text{Ag}_3\text{PO}_4}$) on the photocatalytic performance of the silver phosphate was studied. In addition, the photocatalytic mechanism was also investigated. The results show that, with the increase of $n_{\text{Na}_2\text{S}}/n_{\text{Ag}_3\text{PO}_4}$, the activity of the obtained composite catalytic material increased firstly and then decreased. When $n_{\text{Na}_2\text{S}}/n_{\text{Ag}_3\text{PO}_4}$ was 1.5%, the obtained ASC1.5 catalyst could completely degrade rhodamine B within 40 min under visible light irradiation, and also maintained high activity after five-cycle use. Compared with single silver phosphate, the activity and stability of Ag₃PO₄/Ag₂S/g-C₃N₄ composite photocatalytic materials were significantly improved, which was mainly attributed to the increase of surface area and the presence of porous structure that enhanced separating efficiency of electron-hole pairs. The study of photocatalytic mechanism over the composite catalyst have shown that h⁺, ·O²⁻ and ·OH were the main active species in the photocatalytic process. The order of the role of the above three species was: h⁺>·O²⁻>·OH.

Keywords: Ag₃PO₄; g-C₃N₄; Ag₂S; composite catalyst; photocatalysis; visible light

收稿日期: 2019-02-14。收修改稿日期: 2019-04-08。

国家自然科学基金(No.51572074)和湖北省绿色轻质材料重点实验室开放课题(No.201710A12)资助。

*通信联系人。E-mail: nielonghui@mail.hbut.edu.cn

0 引言

从 1972 年以来,光催化技术经过数十年的发展,已被广泛用于解决能源危机和环境污染问题^[1-8]。二氧化钛是研究最广泛的光催化剂,但它存在只能利用紫外光的问题。而紫外光仅占到太阳光能量的 4%~5%,可见光在太阳光能量中却高达 40%以上。因此,研究制备高性能的可见光催化剂(如 C_3N_4 、改性 TiO_2 、 Ag_3PO_4 等)是近十年来的热点课题。

Ag_3PO_4 是一种新型可见光催化材料,它具有窄带隙,量子效率高和对有机污染物氧化能力强等特点^[9-10],目前在降解有机污染物、产氧、产氢、分解水等领域已被广泛应用^[11-18]。但 Ag_3PO_4 的自身结构不稳定,在光催化过程中,表面部分银离子会被还原成银单质使得自身结构遭到破坏,导致光催化性能降低。因此,研究者们通过复合、包裹、掺杂、形貌控制等方式来提高 Ag_3PO_4 光催化活性和稳定性^[18-34]。如: Ag_3PO_4 与碳材料(石墨烯、碳 60、碳纳米管等)^[14-19]或贵金属(金、银、钯、铂)复合^[20-26],与其它光催化材料形成异质结^[27]或 Z 型光催化剂^[13,15,28]等。Wang 课题组^[19]制备了碳化氮/碳纳米管/磷酸银复合 Z 型光催化剂,该复合催化材料表现出优异的催化性能与稳定性,在 6 次循环测试中对罗丹明 B 的降解率保持 98%以上。Tian 等^[32]制备了碳化氮/二硫化钼/磷酸银 Z 型光催化剂,其产氧速率达到纯 Ag_3PO_4 的 4 倍,且稳定性得到提升。

研究表明,不同前驱体制备的 Ag_3PO_4 光催化剂性能不同^[33-38],其中用磷酸氢二钠合成的 Ag_3PO_4 具有较高的光催化活性。适当引入 $g-C_3N_4$ 不但可以利用间位阻效应有效减少 Ag_3PO_4 粒径,提高有机污染物吸附能力,而且还能提高光生电子与空穴的分离效率^[39-42]。少量的 Ag_2S 可提高 Ag_3PO_4 光催化剂的吸收范围和吸收效率^[43]。因此,本文通过沉淀法将 Ag_3PO_4 附着在 $g-C_3N_4$ 上,并利用溶度积的不同在 Ag_3PO_4 表面原位置换生成 Ag_2S ,制得 $Ag_3PO_4/Ag_2S/g-C_3N_4$ 复合光催化剂。相比较纯 Ag_3PO_4 ,该复合光催化材料表现出更好的可见光催化活性与稳定性。

1 实验部分

1.1 实验试剂

实验中所用试剂未经进一步纯化直接使用。尿素(国药集团化学试剂有限公司,分析纯),无水磷酸氢二钠(国药集团化学试剂有限公司,分析纯),乙酸

银(国药集团化学试剂有限公司,分析纯),九水合硫化钠(麦克林,化学纯)。

1.2 样品的制备与表征

1.2.1 $g-C_3N_4$ 的制备

将尿素加到坩埚中,放入马弗炉,以 $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率升至 $550\text{ }^\circ\text{C}$,保温 2 h 后降温至室温,制得 $g-C_3N_4$ 。

1.2.2 $Ag_3PO_4/g-C_3N_4$ 复合光催化剂的制备

将 0.4 g 上述制备的 $g-C_3N_4$ 加到 10 mL 去离子水中,超声处理 30 min,接着加入 1.1 g 乙酸银,避光搅拌 1 h,标记为溶液 A。另将 1.2 g 无水磷酸氢二钠加入到去离子水中制得 $0.15\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶液,标记为溶液 B。将溶液 B 逐滴加入溶液 A 中,避光搅拌 20 min。经分离后与 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥 6 h,制得 $Ag_3PO_4/g-C_3N_4$ 复合光催化剂,标记为样品 AC。

1.2.3 $Ag_3PO_4/Ag_2S/g-C_3N_4$ 复合光催化剂的制备

将 0.4 g 样品 AC 分散到 10 mL 蒸馏水中,超声处理 30 min。然后逐滴加入 10 mL $0.012\text{ mmol}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的九水合硫化钠溶液,加入硫化钠与 Ag_3PO_4 物质的量之比($n_{Na_2S}/n_{Ag_3PO_4}$)为 1.5%,避光剧烈搅拌 6 h。经过滤分离后 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥 6 h,制得 $Ag_3PO_4/Ag_2S/g-C_3N_4$ 复合光催化剂,其中 $g-C_3N_4$ 与 Ag_3PO_4 的质量比为 3:7,样品标记为 ASC1.5。为考察生成 Ag_2S 量的影响,改变添加的 $n_{Na_2S}/n_{Ag_3PO_4}$ 分别为 0.75%、5%、20%、50% 和 80%,其他条件不变,所得到的样品分别为 ASC0.75、ASC5、ASC20、ASC50 和 ASC80。为考察 $g-C_3N_4$ 添加量的影响,选择 $n_{Na_2S}/n_{Ag_3PO_4}$ 为 1.5%,改变 $g-C_3N_4$ 的添加量,制备了 $g-C_3N_4$ 与 Ag_3PO_4 的质量比分别为 1:9、2:8、3:7、3.5:6.5、4:6、5:5 的样品。

1.2.4 表征手段

样品物相分析在 Empyrean 型(荷兰, PANalytical) X 射线粉末衍射仪进行, $Cu\text{ }K\alpha$ 辐射(波长 $\lambda=0.154\text{ }06\text{ nm}$),测试电压为 45 kV,电流为 40 mA,扫描范围为 $2\theta=10^\circ\sim80^\circ$ 。通过 VG ESCALAB250xi 测定样品 X 射线光电子能谱(XPS)。以 $C1s$ 位于 284.6 eV 处表面污染碳作为结合能的校正基准。样品的 N_2 吸附-脱附等温线在 Micromeritics ASAP2020 型(美国)吸脱附装置上进行,根据 N_2 吸附数据计算样品的 BET 比表面积(S_{BET})。样品预处理条件: $180\text{ }^\circ\text{C}$ 脱气 8 h。孔径分布曲线通过吸附支的数据利用 Barrett-Joyner-Halenda (BJH)方法和圆柱孔为模型计算得到。孔体积和平均孔径由在相对压力 $P/P_0=0.97$ 下的单点氮

气吸附数据确定。样品的微观形貌是通过 SU8010 型(日立)扫描电子显微镜(SEM)及 EOL 2100F 型透射电子显微镜(TEM)进行观察,扫描电镜工作电压为 1.0 kV,透射电镜工作电压为 200 kV,点分辨率是 0.24 nm。样品的光谱分析在 Eclipse 型(美国,Cary)荧光分光光度计上进行,激发光源波长为 315 nm,在 410 nm 处测定荧光强度。紫外-可见光漫反射图谱通过 Lambda 750s 型紫外可见光谱仪上测定,扫描范围为 250~800 nm。样品中元素含量通过 Agilent 7500a 型电感耦合等离子发射光谱仪(ICP-OES)测定。

1.3 可见光催化活性及稳定性评价方法

光降解催化实验中,光源为 150 W 氙灯,用滤玻片过滤掉波长小于 420 nm 的光。通入冷凝水使反应温度保持恒定。将 50 mg 光催化剂加入到 50 mL 浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的罗丹明 B 溶液中。先暗处吸附 30 min 达平衡后,光照进行光催化反应,每 5 min 取一次样品,经离心分离,取上层清液经分光光度法测定溶液浓度。回收光催化剂,再进行下一次光催化实验,实验条件相同,回收循环测试次数为 5 次。

1.4 自由基与空穴捕获实验

1.4.1 自由基与空穴捕获实验

为了研究光催化机理,确定光催化降解罗丹明 B 过程的主要中间活性物种,进行了羟基自由基($\cdot\text{OH}$)、超氧阴离子自由基($\cdot\text{O}_2^-$)和空穴(h^+)的捕获实验,通过考察添加捕获剂前后光催化活性的变化来确定主要活性物种。异丙醇(IPA)是一种 $\cdot\text{OH}$ 捕获剂,对苯醌(BQ)是一种 $\cdot\text{O}_2^-$ 捕获剂,而草酸铵(AO)是一种 h^+ 捕获剂。通过在上述光催化反应过程中分别加入 $1 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 IPA、BQ 和 AO,相同条件下测定罗丹明 B 浓度随时间的变化。

1.4.2 荧光光谱法测定 $\cdot\text{OH}$

由于 $\cdot\text{OH}$ 可与对苯二甲酸反应生成具有高荧光性的羟基对苯二甲酸,因此,可用荧光光谱法对光催化过程中产生的 $\cdot\text{OH}$ 进行进一步检测。70 mg 光催化剂加入 70 mL 对苯二甲酸($0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)与 NaOH ($2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)的混合溶液中。在相同光源光照下,每隔 15 min 取一次样,经过离心分离取上清液。荧光光谱通过荧光光谱仪测得,激发光源为波长为 315 nm 的紫外光,在 410 nm 处测定荧光强度的变化。

2 结果与讨论

2.1 表征结果

2.1.1 XRD 分析

图 1 为 Ag_3PO_4 和 ASC1.5 复合光催化剂的 XRD 图。图中可见,在位于 $2\theta=20.85^\circ$ 、 29.68° 、 33.28° 、 36.56° 、 42.42° 、 47.80° 、 52.68° 、 55.02° 、 57.30° 、 61.69° 和 71.96° 特征峰分别归属为立方相 Ag_3PO_4 (110)、(200)、(210)、(211)、(220)、(310)、(222)、(320)、(321)、(400) 和 (332) 晶面特征峰 (PDF No.06-0505),而 ASC1.5 样品中在 $2\theta=12.9^\circ$ 、 27.6° 处的特征峰则归属为 g- C_3N_4 (100)、(002)晶面特征峰(PDF No.78-1747)。ASC1.5 样品中没有观测到 Ag_2S 样品的特征峰,可能是其含量过低的缘故(理论含量 0.7%(w/w))。

2.1.2 复合光催化剂的结构与形貌

为进一步观察样品的结构和形貌,对样品进行了 SEM 和 TEM 表征。图 2 分别为样品 ASC1.5、纯 Ag_3PO_4 和纯 Ag_2S 的 SEM 和 TEM 照片。图 2(a)显示 Ag_3PO_4 呈现出规则的多面体结构,粒径在 300~1 000 nm 间。图 2(b)的 Ag_2S 照片表明其呈现出蜂窝状多孔结构,粒子粒径在 200~300 nm 间,粒子间相互交联贯通。图 2(c)为 ASC1.5 样品的 SEM 照片,图

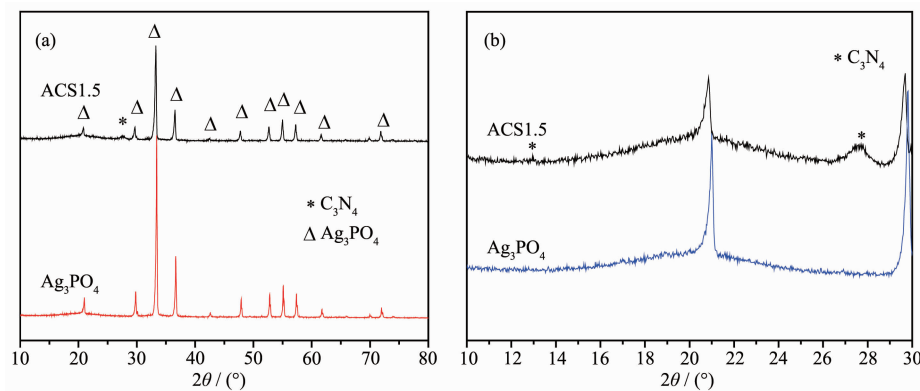


图 1 样品 Ag_3PO_4 和 ASC1.5 的 XRD 图 (a) 及其局部放大图 (b)

Fig.1 XRD patterns of the Ag_3PO_4 and ASC1.5 samples (a) and the corresponding magnification patterns (b)

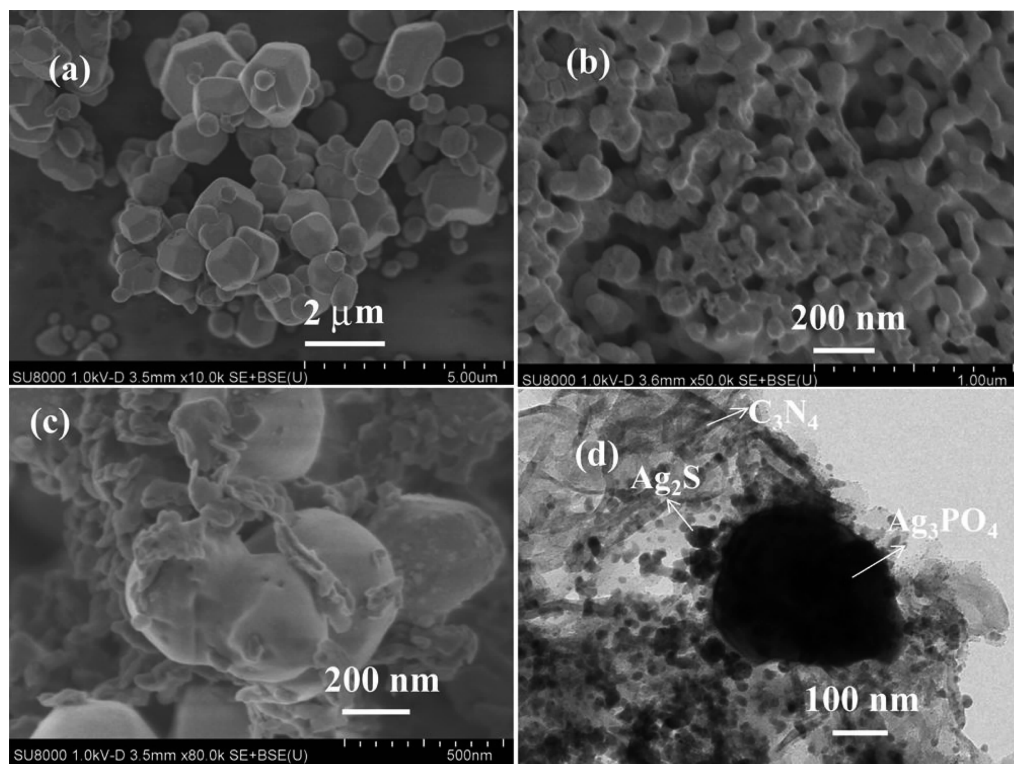


图 2 (a) Ag_3PO_4 , (b) Ag_2S 和 (c) ASC1.5 的 SEM 照片; (d) ASC1.5 的 TEM 照片

Fig.2 SEM images of the (a) Ag_3PO_4 , (b) Ag_2S , (c) ASC1.5 samples; (d) TEM image of the ASC1.5 sample

中显示规则的 Ag_3PO_4 经 S^{2-} 离子置换后, 表面变得光滑, 同时生成了一些细小不规则的 Ag_2S 粒子和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 一起包覆在 Ag_3PO_4 表面。图 2(d) 为 ASC1.5 样品的 TEM 图, 可以看出 Ag_2S 生成在 Ag_3PO_4 表面, 粒径大约 10 nm, 同时 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 Ag_2S 一起包裹在 Ag_3PO_4 表面。细小 Ag_2S 粒子的生成和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的包覆一方面可增加对光的吸收, 另一方面也会增加样品的比表面积, 这些都有利于光催化过程中活性的提高。

2.1.3 XPS 分析

通过 XPS 对所制备的 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 复合光催化剂进行元素分析。由 ASC1.5 的全谱图可知所制备的材料中含有 Ag、O、P、S、C 和 N 六种元素 (图 3(a))。图 3(b) 为 $\text{Ag}3d$ 的高分辨谱图, 在 368.0 和 374.1 eV 处的 2 个峰分别为 $\text{Ag}3d_{5/2}$ 和 $\text{Ag}3d_{3/2}$ 的特征峰^[11-12,32], 表明 Ag 元素以 Ag^+ 形式存在, 来自 Ag_3PO_4 或 Ag_2S 。图 3(c) 是 $\text{P}2p$ 的高分辨谱图, 其中 132.3 和 133.2 eV 处的特征峰为 PO_4^{3-} 中 P 元素的特征峰^[43]。图 3(d) 是 $\text{O}1s$ 的高分辨谱图, 其中 532 和 533.3 eV 的峰值是属于 O-H 键中的 O 特征峰, 531.9 eV 峰则以 Ag-O-Ag 形式存在的晶格氧^[12,44]。图 3(e) 是 $\text{S}2p$ 的高分辨谱图, 位于 161.8 和 163.0 eV 的特征峰归属

为 Ag_2S 中 $\text{S}2p$ 的特征峰^[14,43], 表明 Ag_2S 通过离子交换成功的负载到了 Ag_3PO_4 表面。图 3(f) 为 $\text{N}1s$ 高分辨图谱, 其中 398.9 eV 处的特征峰为 C-N=C 键特征峰, 400 eV 处的特征峰为 N-(C)₃ 键的特征峰^[17,40,45-46]。图 3(g) 为 $\text{C}1s$ 的高分辨图谱, 图中 284.7 eV 为 C-C 键的特征峰来自表面污染的有机物, 286.1 eV 为 C=N 键特征峰, 288.3 eV 为 N-C=N 键特征峰^[17,47-48]。

2.1.4 紫外-可见光谱图

图 4 为 Ag_2S 、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、 Ag_3PO_4 、AC 和 ASC1.5 的紫外-可见光谱图。图中可见, Ag_3PO_4 在紫外和可见光区都表现出强吸收, 其本征吸收边大约位于 550 nm 处, 由带隙计算公式 $E_g = 1240/\lambda_g$ (其中 $\lambda_g(\text{nm})$ 为吸收边) 可得其带隙约为 2.25 eV。 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 本征吸收边约为 430 nm, 则其带隙约为 2.88 eV, 而 Ag_2S 则在 200~800 nm 整个紫外-可见光区域中表现出强吸收, 这主要是由于其带隙很小的原因。样品 AC 由 Ag_3PO_4 与 C_3N_4 复合而成, 有 2 个吸收边分别位于 450 和 550 nm。样品 ASC 是由 Ag_3PO_4 、 C_3N_4 、 Ag_2S 三者复合而成, 图中显示样品 ASC1.5 有 2 个吸收边, 分别位于 630 和 470 nm, 相比于 Ag_3PO_4 、 C_3N_4 和 AC 的吸收边, 发生了明显的红移。这主要归因于表面 Ag_2S 具有优异的敏化效果, 使样品 ASC1.5 可以吸

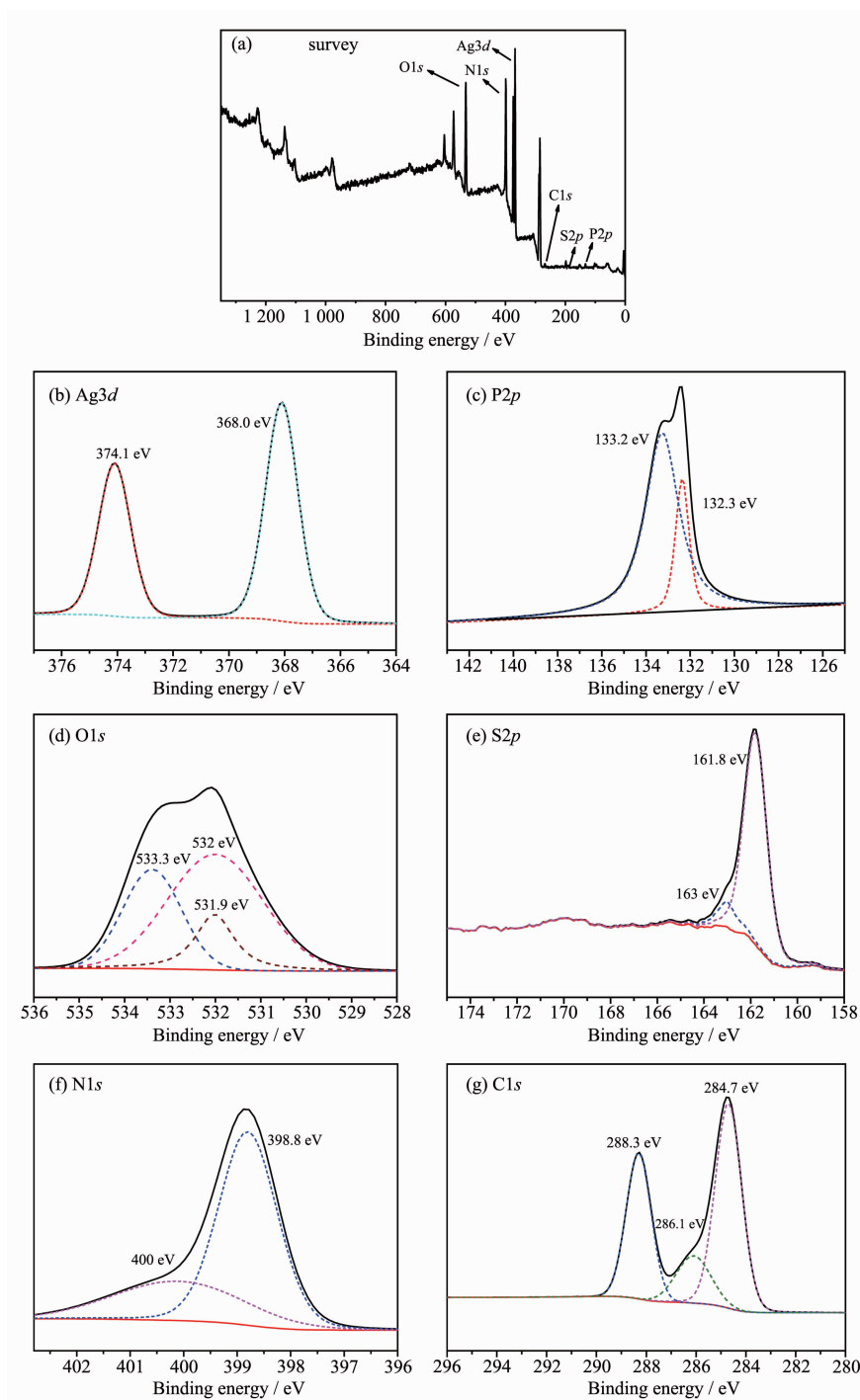


图 3 ASC1.5 样品的(a) XPS 全谱图及(b) $\text{Ag}3d$, (c) $\text{P}2p$, (d) $\text{O}1s$, (e) $\text{S}2p$, (f) $\text{N}1s$ 和(g) $\text{C}1s$ 的高分辨 XPS 谱图

Fig.3 (a) XPS survey spectrum and high resolution XPS spectra of (b) $\text{Ag}3d$, (c) $\text{P}2p$, (d) $\text{O}1s$, (e) $\text{S}2p$, (f) $\text{N}1s$ and (g) $\text{C}1s$ of the ASC1.5 sample

收更多的可见光, 暗示 ASC1.5 催化剂可能具有更好的催化性能。

2.1.5 N_2 吸附-脱附等温线

样品 Ag_3PO_4 、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、 Ag_2S 、AC 和 ASC1.5 的 N_2 吸附-脱附等温线及其孔分布曲线如图 5 所示。从

N_2 吸附-脱附等温线(图 5a)可知, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 对 N_2 的吸附量最大, 表明其比表面积最大, 而 Ag_3PO_4 对 N_2 的吸附最小, 表明其比表面积最小。在 Ag_3PO_4 表面复合了 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 及 Ag_2S 以后, 其比表面积比 Ag_3PO_4 对 N_2 的吸附量有显著提高, 表明通过表面复合能显著

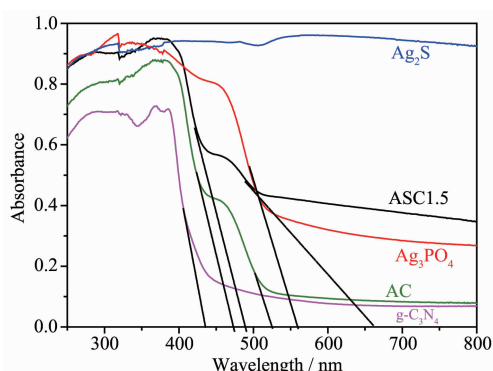


图 4 样品 Ag_2S 、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、 Ag_3PO_4 、AC 和 ASC1.5 的紫外-可见光吸收光谱

Fig.4 UV-Vis spectra of the Ag_2S , $\text{g-C}_3\text{N}_4$, Ag_3PO_4 , AC and ASC1.5 samples

提高 Ag_3PO_4 的比表面积。其中 ASC1.5 样品的 N_2 吸附-脱附等温线按国际纯粹与应用化学联合会 (IUPAC) 的分类属于 IV 型吸附等温线^[49], 表明中孔的存在。在 $P/P_0=0.8\sim 1.0$ 的高压范围内可见 III 型的回滞环, 也说明中孔的存在。图 5(b) 为各样品的孔分布

曲线。图中可见, Ag_3PO_4 几乎没有孔结构, 这与 SEM 照片中看到的规则形貌和较大的粒径有关, 该形貌不易形成孔结构。而 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 以及与 Ag_3PO_4 复合以后的 AC 和 ASC1.5 样品中在宽度 $2\sim 100\text{ nm}$ 的范围内有大量中孔和大孔的存在。同时, 出现了 2 个较为明显的孔分布峰, 较小的峰值约为 3.5 nm , 较大的峰值约在 35 nm 左右。表 1 列出了各样品的 BET 比表面积(S_{BET}), 孔体积(V_{pore})和孔径大小(d_{pore})数据。从表中可见, Ag_3PO_4 的 S_{BET} 和 V_{pore} 都非常小, 分别只有 $2\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $0.003\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 。 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的 S_{BET} 和 V_{pore} 都比较大, 达到 $115\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $0.364\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 。 Ag_3PO_4 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合后能显著增加其比表面积和孔容, S_{BET} 和 V_{pore} 分别为 $26\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $0.156\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$, 平均孔径也由 Ag_3PO_4 的 4.3 nm 增加到 12 nm 。进一步在 Ag_3PO_4 表面将部分 PO_4^{3-} 替换为 S^{2-} 生成细小的 Ag_2S 后, ASC1.5 比表面积增加到 $28\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。高比表面积和多孔结构更有利于污染物的扩散和吸附, 增加反应场所, 从而有利于进一步提高其催化活性。

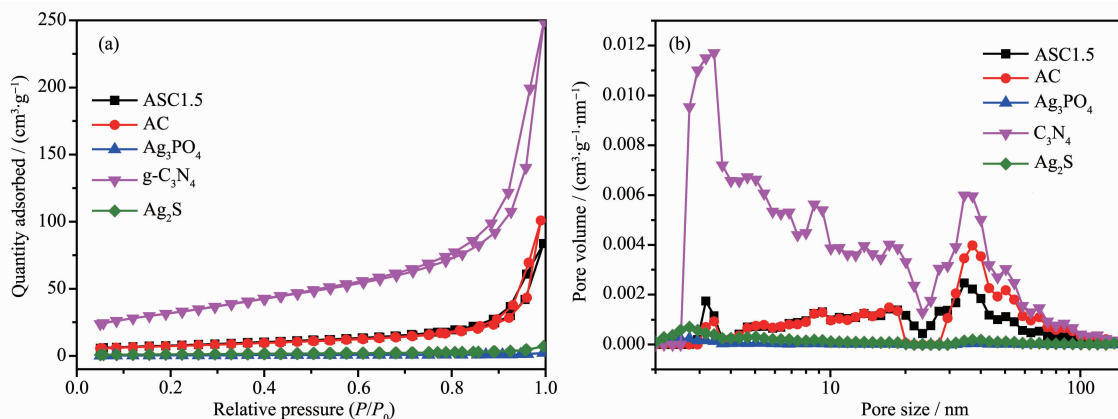


图 5 样品 ASC1.5、AC、 Ag_3PO_4 、 C_3N_4 和 Ag_2S 的(a) N_2 吸附-脱附等温线及(b) 孔径分布曲线

Fig.5 (a) N_2 adsorption and desorption isotherms and (b) corresponding pore size distribution curves of the ASC1.5, AC Ag_3PO_4 , C_3N_4 and Ag_2S samples

表 1 所制备样品的基本属性参数

Table 1 Basic parameters for the as-synthesized samples

Sample	$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	$V_{\text{pore}} / (\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$	$d_{\text{pore}} / \text{nm}$
$\text{g-C}_3\text{N}_4$	115	0.364	6.4
Ag_3PO_4	2	0.003	4.3
AC	26	0.156	12.0
ASC1.5	28	0.113	8.9
Ag_2S	4	0.011	4.9

2.2 催化活性评价

图 6(a) 为样品 Ag_3PO_4 、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、 Ag_2S 、AC 和 ASC1.5 光催化降解罗丹明 B 性能图。由图可见, 在光照前

催化剂主要对罗丹明 B 存在吸附作用, 其中以 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的吸附最强, 而纯 Ag_3PO_4 吸附最弱, AC 和 ASC1.5 样品对罗丹明 B 的吸附介于二者之间。这主

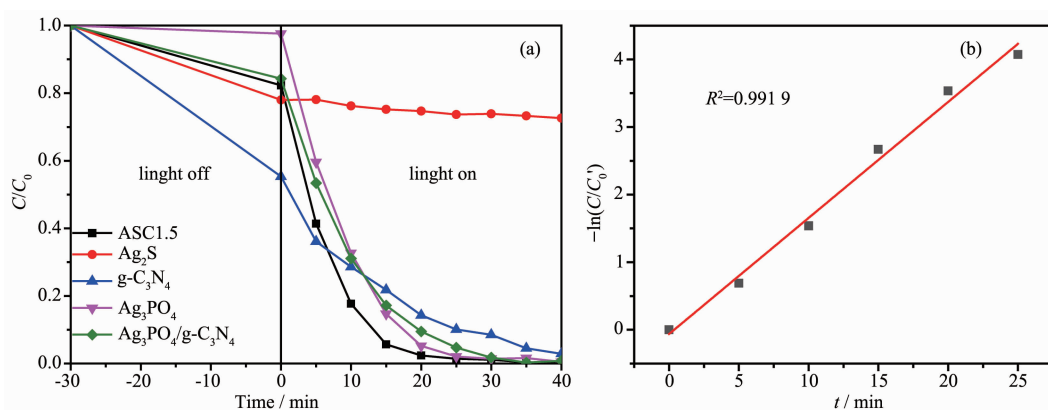


图6 (a) Ag_3PO_4 、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、AC 和 ASC1.5 光催化降解罗丹明 B 性能图; (b) ASC1.5 样品降解罗丹明 B 动力学线性拟合结果

Fig.6 (a) Photocatalytic degradation of rhodamine B over the Ag_3PO_4 , $\text{g-C}_3\text{N}_4$, AC and ASC1.5 samples;

(b) Kinetic linear fitting result for ASC1.5

要与样品的比表面积大小有关,比表面积大的样品能吸附更多吸附污染物。光照后,罗丹明 B 浓度降低的速率各不相同,从浓度降低速率可以看出催化活性的相对大小,浓度降低速率快,则活性高,浓度降低速率慢,则活性低。由此可见,其中 Ag_2S 的活性最小,而 ASC1.5 样品催化活性最大。从 SEM、TEM、UV-Vis 和 N_2 吸附-脱附等温线表征结果可知,复合 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 Ag_2S 后,不但增加了 ASC1.5 样品有利于吸附罗丹明 B 的比表面积及有利于污染物扩散和吸附的孔结构,而且增强了对光的响应范围,使之更易与活性物种反应,因此,ASC1.5 表现出比 Ag_3PO_4 更高的催化活性。图 6(b) 为 ASC1.5 样品降解罗丹明 B 动力学线性拟合结果,图中显示以 $-\ln(C/C_0')$ 对 t 作图呈现良好线性关系 (C_0' 为吸附平衡后的浓度),相关系数 R^2 值为 0.991 9,表明 ASC1.5 样品降解罗丹明 B 的过程符合假一级动力学模型。

实验中考察了制备过程中 Na_2S 添加量(即 Ag_2S 的生成量)对样品催化性能的影响。不同 Na_2S 添加量制备的样品及图 6 中各样品计算得到的速率常数结果如图 7 所示。通过元素含量分析(ICP-OES)可知,样品 ASC0.75、ASC5、ASC20、ASC50 和 ASC80 中生成的 Ag_2S 与 Ag_3PO_4 物质的量之比分别为 2.6%、3.1%、3.6%、26.6%、90.2% 和 150.0%,说明 PO_4^{3-} 能有效被 S^{2-} 置换。图 7 表明,ASC1.5 样品光降解罗丹明 B 的速率常数大于纯 Ag_3PO_4 和 AC 样品,也明显高于纯 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 Ag_2S 的速率常数。在 $n_{\text{Na}_2\text{S}}/n_{\text{Ag}_3\text{PO}_4}=0\sim 1.5\%$ 时,随着比值的增加,速率常数依次增大,而进一步增加 Na_2S 的投入量则速率常数逐渐减小,当比值超过 5% 时,复合光催化剂的活性呈现明

显下降趋势。这可能是过多 Na_2S 的生成会使得大量 Ag_3PO_4 被置换,而 Ag_2S 的可见光催化活性不高,从而导致复合光催化剂活性逐渐下降。

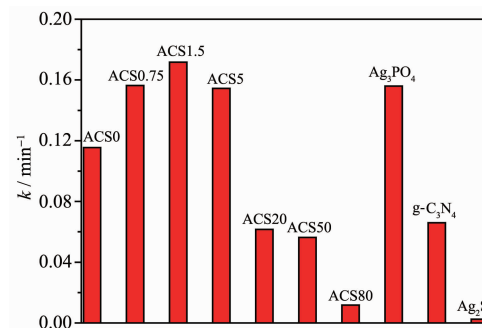


图7 Ag_3PO_4 、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、 Ag_2S 及不同 Na_2S 添加量所制备的 ASC 样品的反应速率常数

Fig.7 Reaction rate constants of Ag_3PO_4 , $\text{g-C}_3\text{N}_4$, Ag_2S and ASC samples obtained with different amounts of Na_2S

$\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的添加量对所制备样品催化性能的影响如图 8 所示。结果表明, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的量对复合光催化剂性能有显著的影响。随着 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 质量的增加,复合光催化剂的光催化反应速率常数先增加后降低,且当二者的质量比为 3:7 时,达到最佳催化性能。这是因为当二者质量比为 1:9、2:8、3:7 时,随着 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 质量的增加, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 与 Ag_3PO_4 间的协同作用越明显,而当接着增加 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 与 Ag_3PO_4 的质量(3.5:6.5、4:6、5:5)时,可能由于 Ag_3PO_4 被厚厚的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 包裹着,不利于光的吸收,导致光催化活性的下降。

为考察催化剂活性的稳定性,对样品 ASC1.5 和 Ag_3PO_4 进行多次循环使用,其结果如图 9 所示。2 种样品经 5 次循环使用后,催化活性出现了不同程

度的下降。其中 Ag_3PO_4 从第 2 次开始活性明显下降,到第 5 次使用时对罗丹明 B 的降解率从初始的 100% 下降到 40% 左右。而 ASC1.5 样品从第 3 次开始催化活性才有所下降,到第 5 次时还能保持在 80% 左右的降解效率。表明 ASC1.5 复合光催化剂的

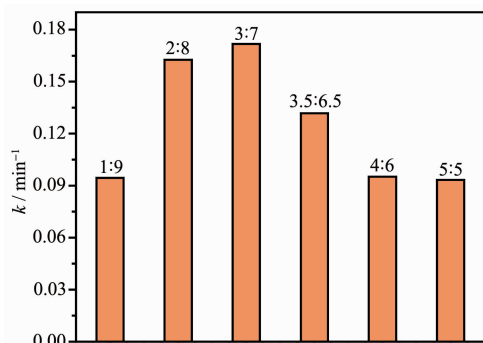


图 8 不同 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 与 Ag_3PO_4 质量比所制备样品的反应速率常数

Fig.8 Reaction rate constants of the ASC samples with different mass ratios of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ and Ag_3PO_4

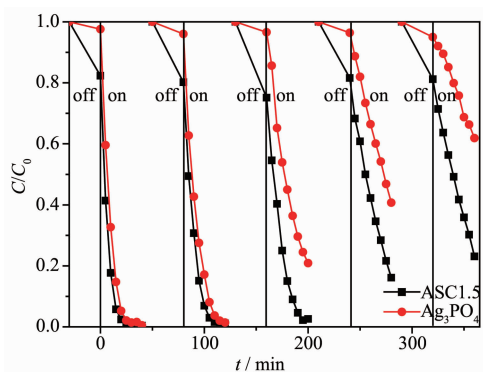


图 9 ASC1.5 与 Ag_3PO_4 样品循环使用 5 次后活性对照图

Fig.9 Comparison of photocatalytic activities over the ASC1.5 and Ag_3PO_4 samples after 5 cycles

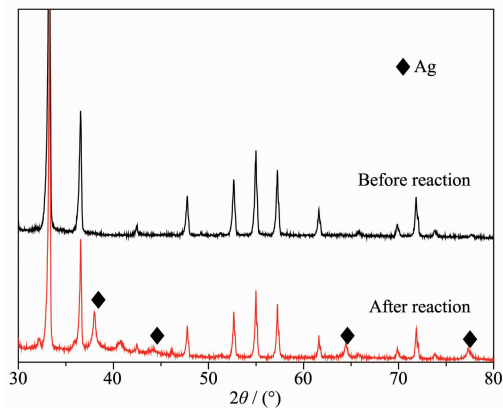


图 10 ASC1.5 样品光催化反应前后 XRD 图

Fig.10 XRD patterns of ASC1.5 sample before and after photocatalytic reaction

稳定性明显高于纯 Ag_3PO_4 。

为进一步了解 ASC1.5 样品在重复使用后催化剂活性下降的原因,对重复使用后的样品进行了 XRD 表征(图 10)。多次使用后 ASC1.5 样品和反应前相比在 $2\theta=38.4^\circ$ 、 44.5° 、 64.6° 、 77.5° 处出现了单质银的特征峰,表明经多次使用后仍有部分银离子被还原成单质银,这可能是 ASC1.5 样品 5 次循环使用后活性下降的主要原因。

2.3 催化反应机理

为检测 ASC1.5 样品光照条件下能否产生 $\cdot\text{OH}$,以对苯二甲酸为探针分子,测试不同光照时间下的荧光光谱(图 11)。由图可知,在 410 nm 处出现了明显的特征峰,且随光照时间的增加该峰强度逐渐增加,表明在 ASC1.5 样品上有 $\cdot\text{OH}$ 的生成。

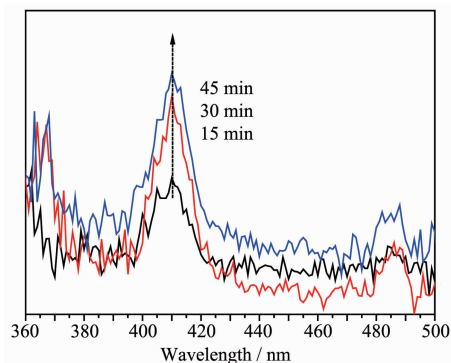


图 11 光照不同时间下的 ASC1.5 样品的荧光光谱图

Fig.11 Fluorescence spectra of ASC1.5 samples after different illumination times

为进一步确定 ASC1.5 样品光催化降解罗丹明 B 过程中的主要活性物种,在光催化过程中分别以 IPA、BQ 和 AO 为 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}^2$ 和 h^+ 的捕获剂,探索 3 种活性物种对催化性能的影响(图 12)。结果显示,3 种捕获剂添加后,样品光催化降解效率出现了明显的

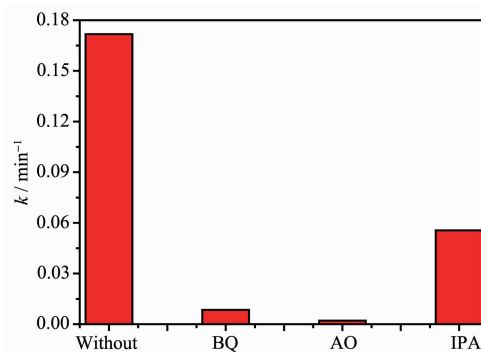


图 12 捕获剂添加前后 ASC1.5 光催化剂的反应速率

Fig.12 Reaction rates on the ASC1.5 sample with and without sacrifices

不同程度的下降,其中添加 AO 后催化活性下降最大,表明 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}^2$ 和 h^+ 都是光催化过程中的主要活性物种,三者活性物种作用大小依次为: $\text{h}^+ > \cdot\text{O}^2 > \cdot\text{OH}$ 。

基于以上分析结果以及相关文献推测的可能的反应机理如图 13 所示。 Ag_3PO_4 、 Ag_2S 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 能带宽度分别是 1.90 eV (导带值 $E_{\text{CB}}=0.51$ eV; 价带值 $E_{\text{VB}}=2.41$ eV)、1.05 eV ($E_{\text{CB}}=-0.055$ eV; $E_{\text{VB}}=0.995$ eV) 和 2.70 eV ($E_{\text{CB}}=-1.20$ eV; $E_{\text{VB}}=1.50$ eV)^[50-53]。在可见光的照射下, Ag_3PO_4 、 Ag_2S 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 同时激发产生电子-空穴对, Ag_3PO_4 光生电子会迁移到 Ag_2S 上与其表面的光生空穴复合,而 Ag_2S 上产生的光生电子迁移到 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 表面并与其表面产生的光生空穴复合;同时, Ag_3PO_4 产生的光生空穴迁移到表面后可直接氧化有机污染物,也可与表面水分子反应生成 $\cdot\text{OH}$,而 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 产生的光生电子则与 O_2 分子反应生成 $\cdot\text{O}^2$ 。 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}^2$ 也都能与有机污染物发生氧化反应将其分解如二氧化碳和水等)。与此同时, Ag_3PO_4 表面可能有部分光生电子会将 Ag^+ 还原成单质 Ag , Ag 单质的生成一方面降低了 Ag_3PO_4 的稳定性,另一方面也能促进 Ag_3PO_4 光生电子迁移到 Ag_2S 表面与其光生空穴复合。综上所述, ASC 复合光催化材料相对于 Ag_3PO_4 的光催化性能及稳定性都得到了明显提高。

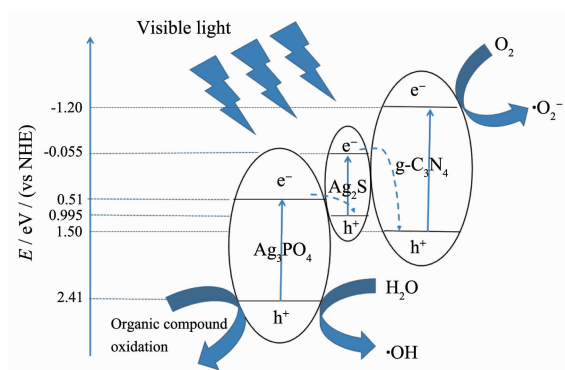


图 13 光照条件下 ASC1.5 样品上光催化降解罗丹明 B 反应机理示意图

Fig.13 Schematic diagram of photocatalytic degradation of rhodamine B on ASC1.5 samples under illumination

3 结 论

通过沉积-离子交换法成功制备 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ag}_2\text{S}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合光催化剂。通过复合 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 以及将部分 Ag_3PO_4 取代为 Ag_2S , 一方面可以增大样品的比表面

积和多孔结构,另一方面拓宽了 Ag_3PO_4 光催化剂的响应范围,同时有利于提高光生载流子的分离效率。 Na_2S 添加量对所制备样品催化性能的影响结果表明,随着 $n_{\text{Na}_2\text{S}}/n_{\text{Ag}_3\text{PO}_4}$ 比值的增加,反应速率常数先增大后逐渐减小,当 $n_{\text{Na}_2\text{S}}/n_{\text{Ag}_3\text{PO}_4}$ 为 1.5% 时光催化活性最好。过多的 Na_2S 加入会使得大量 Ag_3PO_4 被置换,从而导致复合光催化剂活性逐渐下降。 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的添加量实验结果表明,随着 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 质量的增加,复合光催化剂的光催化反应速率常数先增加后降低;当二者的质量比为 3:7 时,达到最佳催化性能;当二者质量比为 1:9、2:8、3:7 时,即在此区间内随着 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的量的增加, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 与 Ag_3PO_4 间的协同作用越明显;若进一步增加 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的量 (3.5:6.5、4:6、5:5), Ag_3PO_4 将被厚厚的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 包裹着,不利于光的吸收,导致光催化活性的下降。相比较于 Ag_3PO_4 , ASC1.5 复合催化剂的催化活性和稳定性提高都得到了明显提高。光催化机理研究表明, $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}^2$ 和 h^+ 都是光催化过程中的主要活性物种,三者活性物种作用大小依次为 $\text{h}^+ > \cdot\text{O}^2 > \cdot\text{OH}$ 。 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ag}_2\text{S}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合催化材料的制备为高活性与稳定性可见光催化材料提供了新的思路。

参考文献:

- [1] Chen Y G, Zhao S, Wang X, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, **138**(13):4286-4289
- [2] Zhu S Y, Liang S J, Wang Y, et al. *Appl. Catal. B*, **2016**, **187**: 11-18
- [3] YUAN Hua(袁华), LIU Li-Fen(柳丽芬). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2016**, **32**(2):216-222
- [4] LI Yao-Wu(李耀武), HUANG Chen-Xi(黄辰曦), TAO Wei(陶伟), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2017**, **33**(3):361-376
- [5] Wang X B, Liu J, Leong S, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**, **8**:9080-9087
- [6] Wang W N, Huang C X, Zhang C Y, et al. *Appl. Catal. B*, **2018**, **224**:854-862
- [7] Zhang F, Zhang C L, Peng H Y, et al. *Part. Part. Syst. Char.*, **2016**, **33**(5):248-253
- [8] Zhang C Y, Liu H H, Wang W N, et al. *Appl. Catal. B*, **2018**, **239**:309-316
- [9] Ge M, Li Z L. *Chin. J. Catal.*, **2017**, **38**(11):1794-1803
- [10] Yi Z G, Ye J H, Kikugawa N, et al. *Nat. Mater.*, **2010**, **9**(7): 559-564
- [11] Wan J, Du X, Liu E Z, et al. *J. Catal.*, **2017**, **345**:281-294

- [12]XU Meng-Qiu(徐梦秋), CAI Bo(柴波), YAN Jun-Tao(闫俊涛), et al. *Journal of the Chinese Ceramic Society*(硅酸盐学报), **2018**,**46**(1):93-100
- [13]Zhang M Y, Li L, Liu Y, et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2015**,**400**:154-161
- [14]Xie M Y, Zhang T L. *Appl. Surf. Sci.*, **2018**,**436**:90-101
- [15]Tian L, Xian X Z, Cui X K, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2018**,**430**:301-308
- [16]Xiong W W, Dai W L, Hu X, et al. *Mater. Lett.*, **2018**,**232**:36-39
- [17]Liu W, Shen J, Yang X F, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2018**,**456**:369-378
- [18]Liu Z Y, Feng H G, Xue S L, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2018**,**458**:880-892
- [19]Wang W W, Wang L, Li W B, et al. *Mater. Lett.*, **2019**,**234**:183-186
- [20]Bagherzadeh M, Kaveh R. *Photochem. Photobiol.*, **2018**,**94**(6):1210-1224
- [21]Wang Y F, Wang H L, Xu A L, et al. *J. Mater. Sci.-Mater. Electron.*, **2018**,**29**(19):16691-16701
- [22]Dhanabal R, Shafi P M, Arun T, et al. *Chemistry Select*, **2018**,**3**(34):9920-9932
- [23]Song L M, Yang J F, Chen Q, et al. *Appl. Organomet. Chem.*, **2018**,**32**(9):e4472
- [24]Niu X J, Ma J L. *Front. Mater. Sci.*, **2018**,**12**(3):264-272
- [25]Liu Z N, Liu Y C, Xu P P, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2017**,**9**(24):20620-20629
- [26]Wang F R, Wang J D, Sun H P, et al. *J. Mater. Sci.*, **2016**,**52**(5):2495-2510
- [27]Qin Y, Li F, Tu P, et al. *RSC Adv.*, **2018**,**8**(10):5382-5387
- [28]Deng J T, Liu L, Niu T J, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2017**,**403**:531-539
- [29]Tang H, Fu Y H, Chang S F, et al. *Chin. J. Catal.*, **2017**,**38**(2):337-347
- [30]Wang F R, Sun H P, Wang Y, et al. *Funct. Mater. Lett.*, **2017**,**10**(3):1750015
- [31]Cheng R, Shen L J, Yu J H, et al. *Catalyst.*, **2018**,**8**(10):406
- [32]Tian L, Yang X F, Cui X K, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2019**,**463**:9-17
- [33]Amornpitoksuk P, Intarasuwan K, Suwanboon S, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2013**,**52**(49):17369-17375
- [34]TANG Chun-Ni(汤春妮), FAN Jun(樊君). *Contemporary Chemical Industry*(当代化工), **2017**,**46**(2):211-214
- [35]LI Rong(李容), ZHENG Ming(郑敏), DUAN Wei-Jia(段为甲), et al. *Textile Auxiliaries*(印染助剂), **2017**,**34**(3):37-40
- [36]Hsieh M S, Su H J, Hsieh P L, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2017**,**9**(44):39086-39093
- [37]XIAO Ming(肖明), HUANG Zai-Yin(黄在银), TANG Huan-Feng(汤焕丰), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.*(物理化学学报), **2017**,**33**(2):399-406
- [38]WANG Ru-Yi(王如意), XU Hu-Jia(徐会佳), RU Shi-Jie(茹世杰), et al. *Journal of Taiyuan University of Science and Technology*(太原科技大学学报), **2017**,**38**(3):243-248
- [39]Zhou L, Zhang W, Chen L, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, **2017**,**487**:410-417
- [40]You M Z, Pan J Q, Chi C Y, et al. *J. Mater. Sci.*, **2017**,**53**(3):1978-1986
- [41]Yang X F, Chen Z P, Xu J S, et al. *ACS Appl. Mater. Interface*, **2015**,**7**(28):15285-15293
- [42]He Y M, Zhang L H, Teng B T, et al. *Environ. Sci. Technol.*, **2015**,**49**(1):649-656
- [43]Tian J, Yan T J, Qiao Z, et al. *Appl. Catal. B*, **2017**,**209**:566-578
- [44]Li H P, Liu J Y, Hou W G, et al. *Appl. Catal. B*, **2014**,**160**:161-89-97
- [45]Wang X F, Cheng J J, Yu H G, et al. *Dalton Trans.*, **2017**,**46**(19):6417-6424
- [46]Jo W K, Selvam N C S. *Chem. Eng. J.*, **2017**,**317**:913-924
- [47]Xia P F, Zhu B C, Yu J G, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2017**,**5**(7):3230-3238
- [48]Yu J G, Wang S H, Cheng B, et al. *Catal. Sci. Technol.*, **2013**,**3**(7):1-8
- [49]Sing K. *Pure Appl. Chem.*, **1982**,**54**(11):2201-2218
- [50]Dai G P, Yu J G, Liu G. *J. Phys. Chem. C*, **2011**,**115**(15):7339-7346
- [51]Yu C L, Wei L F, Zhou W Q, et al. *Chemosphere*, **2016**,**157**:250-261
- [52]LIU Jian-Xin(刘建新), WANG Yun-Fang(王韵芳), WANG Ya-Wen(王雅文), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.*(物理化学学报), **2014**,**30**(4):729-737
- [53]Cheng X W, Cheng Q F, Deng X Y, et al. *Electrochim. Acta*, **2015**,**184**:264-275