

文章编号: 1005-0523(2021)02-0127-09

# NPAN/Ag/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 光催化降解 RhB 的活性及稳定性研究

张才松, 欧柯汝, 项海飞, 汪瑞宇, 章家立

(华东交通大学材料科学与工程学院, 江西 南昌 330013)

**摘要:**以含羧基的 NAN 为基体, 用质子酸掺杂的方法合成纤维状的 NPAN, 再利用原位聚合法在 NPAN 表面上接枝 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 制备了一系列 NPAN 含量不同的 NPAN/Ag/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 复合材料。通过 FT-IR、XPS、Raman、TEM、TG、PL 等检测手段对材料的结构、形貌等进行分析, 并利用光催化降解 RhB 染料实验对其光催化性能进行了研究。结果表明: 10wt% NPAN/Ag/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 复合材料对 RhB 染料的降解效率最高, 达到 97.6%, 并经过 5 次循环后其光催化降解 RhB 染料效率仍能达到 93.6%, 而单纯 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 的降解效率却由 83.2% 下降至 54.12%。最后, 通过活性物质捕获实验探究了其催化机理, 证明了其催化活性主要来源光生空穴与 ·O<sub>2</sub><sup>-</sup> 的强氧化性。

**关键词:** NPAN; Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; 光催化; 异质结

**中图分类号:** O69 **文献标志码:** A

**本文引用格式:** 张才松, 欧柯汝, 项海飞, 等. NPAN/Ag/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 光催化降解 RhB 的活性及稳定性研究[J]. 华东交通大学学报, 2021, 38(2): 127-135.

DOI: 10.16749/j.cnki.jecjtu.20210419.003

## Visible Photoactivity and Stability Performance of Degradation of RhB with NPAN/Ag/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> Photocatalyst

Zhang Caisong, Ou Keru, Xiang Haifei, Wang Ruiyu, Zhang Jiali

(School of Materials Science and Engineering, East China Jiaotong University, Nanchang 330013, China)

**Abstract:** Fibrous NPAN was synthesized by the method of protic acid doping with NAN containing carboxyl. A series of NPAN/Ag/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> composites with different NPAN content were prepared by in situ polymerization of silver phosphate on the surface of NPAN. By means of FT-IR, XPS, Raman, TEM, TG and PL, the structure and morphology of the material were analyzed, and the photocatalytic performance of the material was studied. The results showed that the degradation efficiency of 10wt% NPAN/Ag/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> composite for RhB dye was the highest, reaching 97.635%. After five cycles, the photocatalytic degradation efficiency of RhB dye could still reach 93.6%, while the degradation efficiency of silver phosphate decreased from 83.2% to 54.12%. The introduction of NPAN could accelerate the separation of photogenerated electron holes, enhance the structural stability of the composite material, and improve the photocatalytic effect and cyclic stability of the composite material. Finally, the catalytic mechanism was explored through the capture experiment of active substance, and it was proved that the main sources of catalytic activity were photogenerated holes and strong oxidation of ·O<sub>2</sub><sup>-</sup>.

**Key words:** NPAN; Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; photocatalysis; heterojunction

**Citation format:** ZHANG C S, OU K R, XIANG H F, et al. Visible photoactivity and stability performance of degradation of RhB with NPAN/Ag/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> photocatalyst[J]. Journal of East China Jiaotong University, 2021, 38(2): 127-135.

收稿日期: 2021-01-06

基金项目: 国家自然科学基金(21865009)

作者简介: 张才松(1995—), 硕士研究生, 研究方向为化学工程。E-mail: 2630311549@qq.com。

通信作者: 章家立(1968—), 教授, 博士, 研究方向为化学工程。E-mail: zhangjiali@163.com。

随着工业技术和社会经济的不断发展,人们在享受发展成果的同时却面临着环境污染带来的巨大影响。在众多环境污染中,水体中的有机污染物对人体健康产生了巨大的威胁,已成为备受关注并亟待解决的全球性问题。与吸附、膜分离、生物降解等传统措施相比,光催化具有无毒、高效等优点拥有广阔的应用前景<sup>[1-3]</sup>。磷酸银( $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ )作为一种新型的光催化材料,在可见光照射下表现出极强的光氧化能力和降解有机污染物的能力,在光吸收波长大于 420 nm 时的量子效率达到 90%,远高于之前报道的其他光催化材料<sup>[4-5]</sup>。但该类材料通常采用离子交换法制备<sup>[6-7]</sup>,其粒径较大,比表面积较小,且  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  在光催化反应过程中的稳定性较差,其大规模应用受到限制。研究表明, $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  在催化反应过程中产生的光生电子-空穴若不能迅速分离并转移至其他材料或与周围物质发生反应,则会氧化  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  自身,导致  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  被快速腐蚀并降低光催化效率<sup>[8-9]</sup>。因此,提高光催化剂光生电子-空穴的分离效率是制备高效可见光驱动催化剂的关键。异质结体系是提高材料的光催化性能的一种有效措施,在光催化反应过程中能有效抑制光生载流子的复合,拓展光谱响应范围并提高量子效率<sup>[10-13]</sup>。Zheng<sup>[7]</sup>等通过构建  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$  异质结有效地提高了光生电子-空穴的分离效率,催化效率是纯  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  的 2.6 倍;Amiri<sup>[14]</sup>等人通过构建  $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{Ag}_3\text{PO}_4-\text{Ag}$  Z-scheme 异质结,将 Ag 纳米粒子作为电子传输的桥梁,大大提高了光催化效率。聚苯胺(PANI)作为一种重要的导电共轭聚合物,可以通过提高半导体光生电子-空穴的分离效率来改善光催化剂的光催化活性和抗光腐蚀性能,在光催化领域应用十分广泛。研究表明,当 PANI 与  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  连接后,在界面会形成 p-n 异质结,在电场作用下, $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  的光生空穴将会迅速转移到 PANI 的 HOMO 能级上并氧化其周围物质,而 PANI 光生电子则会迅速的转移到  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  半导体的导带上,并发生还原反应。光生电子-空穴的有效分离使得  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  的光腐蚀速率大大降低,极大地提高了  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  的光催化活性及稳定性。但与此同时,光催化剂的光催化活性取决于  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  与 PANI 间的质量比和界面距离。具体来说,界面距离会极大地限制复合物间的电子传输,因为随着界面距离的增加,电子传输能力会降低。对于  $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{PANI}$  复合材料,复合材料的界面距离取决

于 PANI 的溶解度和  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  在高浓度 PANI 中的分散性。然而,PANI 是一种  $\pi-\pi$  共轭的长链聚合物,其在无机纳米晶体表面的溶解度有限<sup>[14-15]</sup>,导致  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  纳米颗粒在高浓度 PANI 中的均匀分散仍存在一些挑战。

本文以含羧基的 N-苯基甘氨酸(NAN)为基质,用质子酸掺杂合成纤维状的 N-取代羧基聚苯胺(NPAN)克服了 PANI 溶解度差的问题,再利用原位聚合在 NPAN 表面上接枝  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ ,在接枝过程中,一些银离子被还原成银单质,最终形成了 NPAN/Ag/ $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  复合材料,并对其光催化降解性能及其稳定性进行探究。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

实验使用的试剂有 N-苯基甘氨酸、浓盐酸、无水乙醇、磷酸钠、硝酸银、过硫酸铵、丙酮、氯化钾、铁氰化钾、亚铁氰化钾、EDTA-2Na、对苯醌、叔丁醇。所有的试剂均购买来自商业供应商并且没有任何额外的处理和纯化。

### 1.2 NPAN 及 NPAN/Ag/ $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 的合成

1) NPAN 的合成:取 0.756 g N-苯基甘氨酸溶于 40 mL 稀盐酸(1 mol)中,将其命为溶液 A,置于磁力搅拌器上搅拌;另取 1.427 g 过硫酸铵溶于 60 mL 稀盐酸(1 mol)中,将其命为溶液 B。随后将溶液 B 逐滴加入溶液 A 中,于冰水浴条件中搅拌 24 h,反应结束后经过离心、洗涤、烘干得到 NPAN。

2) NPAN/Ag/ $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  的合成:取 0.4 g NPAN 溶于水,超声后搅拌,接着加入 0.8 g 硝酸银和 0.6 g 表面活性剂(CTAB)反应 1 h 后得到含银的复合材料前躯体,其中包括 NPAN 还原的部分银离子银单质。最后在水浴条件下加入 3.6 g 磷酸钠,反应 5 h 后,经离心、醇洗、水洗,60 °C 烘干制备得到 NPAN/Ag/ $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  复合材料。

### 1.3 电化学测试

电化学工作站采用上海辰华仪器有限公司的电化学工作站 CHI-660C,采用三电极体系,电解质为 0.1 mol/L  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液。工作电极制作流程:取 0.01 g 样品及 0.1 mL 去离子水加入到玛瑙研钵内,搅磨 10 min 形成均匀悬浊液,后取 0.025 mL 悬浊液均匀的涂敷在导电玻璃上,在 120 °C 下真空干燥 2 h。

## 1.4 光催化性能测试

取 0.03 g 光催化剂加入到 50 mL,浓度为 5 mg/L 的 RhB 溶液中,并让其在黑暗条件下搅拌 30 min 以达到吸附-解吸动态平衡。所有的光催化降解有机染料实验均在可见光照射下进行,光源与染料溶液的距离为 15 cm,工作电流为 20 A,温度为 20 ℃。将光照后的光催化剂进行离心、洗涤并烘干后进行回收,进行循环稳定性测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 形貌与结构表征

通过透射电镜对 NPAN/Ag/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 复合材料的形貌进行观察(图 1)。如图 1(a)所示,长达 200 nm 的 NPAN 以无规则纤维状存在,Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 颗粒均匀的分布在 NPAN 的表面,粒径约为 60 nm,NPAN 与 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 与之间有一定的界面接触。接下来,通过 HRTEM 进一步分析了复合物的形貌和结构组成。

在图 1(b)中,我们可以清晰地看到 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 的晶格条纹,其晶格间距分别为 0.2389 nm 和 0.2418 nm,分别对应 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 的(200)晶面和(210)晶面<sup>[6]</sup>。透射电镜结果证明 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 颗粒均匀地分布在 NPAN 表面,两者之间形成了明显的界面接触,且具有一定的相互作用。紧密的界面接触有利于光催化过程中光生电子-空穴的分离和转移,为提高光催化活性提供可能。

X 射线衍射分析(XRD)常被用来分析材料的晶体结构和结晶度。图 2(a)分别为 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>(a),8wt% NPAN/Ag/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (b),10wt% NPAN/Ag/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (c),50wt% NPAN/Ag/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (d),及 NPAN@Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 机械混合(e)的 XRD 图谱。在单独 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 的 XRD 图谱中,其所有的衍射峰均能与立方相 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 参数相符(JCPDS card No.06-0505),在  $2\theta=20.9^\circ, 29.7^\circ, 33.2^\circ, 36.6^\circ, 47.8^\circ, 52.7^\circ, 55.1^\circ, 57.3^\circ, 61.6^\circ$ ,及  $71.9^\circ$  处有明显的衍射峰,它们分别对应着 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 在

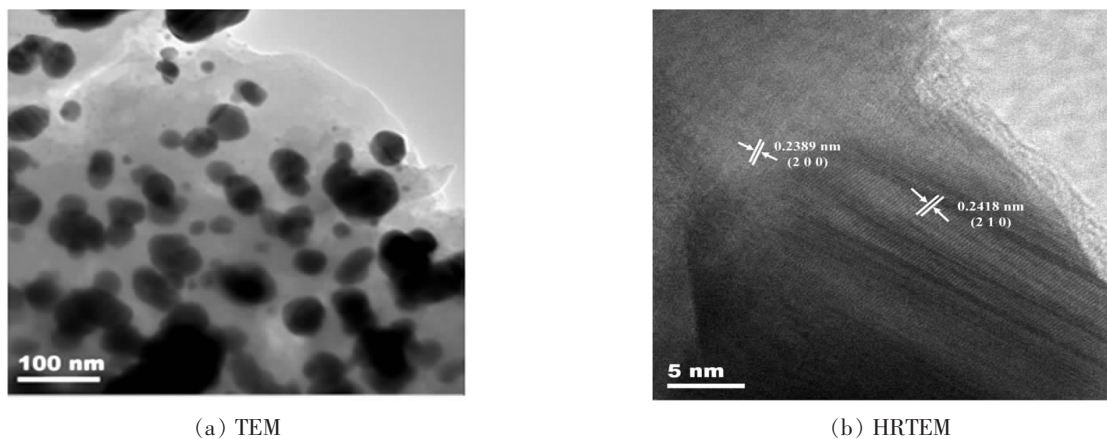
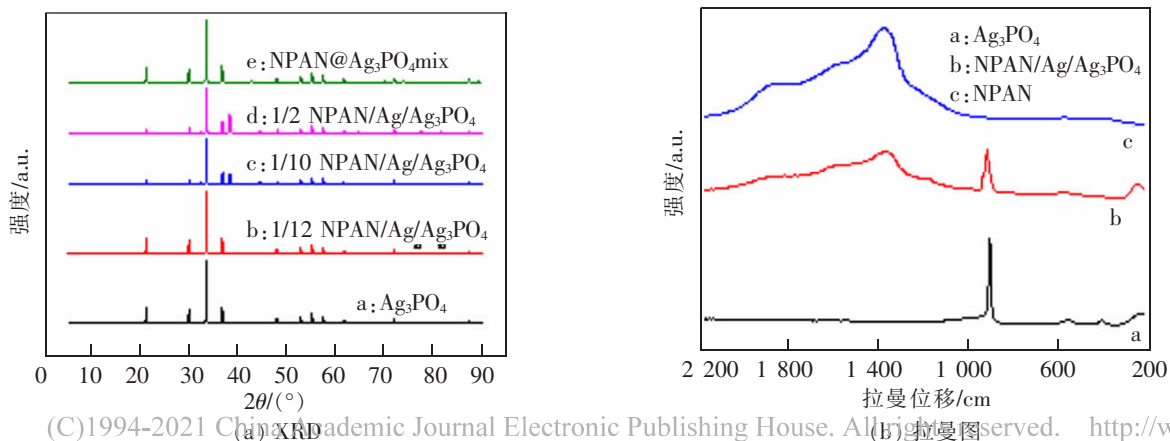


图 1 NPAN/Ag/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 复合材料的透射电镜图

Fig.1 TEM of NPAN/Ag/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> composite



(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

图 2 不同材料的 XRD 图和拉曼图

Fig.2 XRD patterns and Raman patterns of different materials.

(110), (200), (210), (211), (310), (222), (320), (321), (400), 及(421)晶面<sup>[17]</sup>,  $\theta$  为衍射角。与单独  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  相比, 8wt% NPAN/ $\text{Ag}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$  的特征衍射峰并无明显区别, 证明引入少量的 NPAN 并不会改变  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  的晶型。曲线 c 为 10wt% NPAN/ $\text{Ag}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$  复合材料的 XRD 图, 除了  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  的特征衍射峰外, 在  $2\theta$  为  $38.1^\circ$ 、 $44.1^\circ$  处, 我们还发现了对应 Ag 单质的 (111)、(200) 晶面(JCPDS No. 04-0783), 且随着复合物中 NPAN 含量的增加, Ag 单质衍射峰强度也在增强(曲线 d), 这也表明了 NPAN 在一定程度上有助于  $\text{Ag}^+$  还原成  $\text{Ag}^0$ 。当  $\text{Ag}^+$  与 NPAN 中的  $-\text{NH}-$  键相连接时,  $\text{Ag}^+$  能将  $-\text{NH}-$  氧化成  $-\text{N}=\text{}$ , 而自身则被还原成银单质, 这也表明所制备的 NPAN 以还原态存在, 具有一定的还原能力。当复合物中 NPAN 的含量大于或等 10wt% 时, 复合物以 NPAN/ $\text{Ag}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$  形式存在。曲线 e 为 NPAN 与  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  机械混合材料的 XRD 图, 其中除  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  特征峰外, 我们并未发现 NPAN 的特征衍射峰, 意味着 NPAN 在复合物中以非晶态存在。

拉曼光谱分析用来进一步证明材料的结构(图2(d))。在  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  中,  $912\text{ cm}^{-1}$  处对应的强吸收峰归属于  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  的端基氧的振动, 而  $567\text{ cm}^{-1}$  处独特的吸收峰, 则对应着  $\text{P}-\text{O}-\text{P}$  的对称振动。在 NPAN 材料中,  $1596\text{ cm}^{-1}$  归属于苯环结构单元的振动吸收峰,  $1476\text{ cm}^{-1}$  则对应于醌环的振动吸收峰,  $1173\text{ cm}^{-1}$  则对应于材料的  $\text{C}-\text{H}$  弯曲振动。在复合材料中, 出现了与  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  或 NPAN 相同的吸收峰, 证明了 NPAN 与  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  存在于复合材料中, 但其相应的结构吸收峰出现了一定的偏移, 表明了 NPAN 与  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  间有一定的相互作用。

红外光谱被用来分析材料的官能团及其连接方式(图3)。从红外图谱的曲线 a 可以看出, NPAN 在  $3447\text{ cm}^{-1}$  和  $1665\text{ cm}^{-1}$  的吸收峰对应其结构上  $\text{N}-\text{H}$  的伸缩振动和羧基  $\text{C}=\text{O}$  伸缩振动; 波长为  $1557\text{ cm}^{-1}$  和  $1480\text{ cm}^{-1}$  的吸收峰对应的是结构中醌环和苯环中  $\text{C}=\text{C}$  共振吸收; 波长为  $801\text{ cm}^{-1}$  的吸收峰对应苯环的对位二取代结构。从曲线 b 中可以看出单体  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  在  $3200\text{ cm}^{-1}$  处有一个强而宽的吸收峰, 在  $1655\text{ cm}^{-1}$  处有一个尖锐的吸收带, 分别是由于  $\text{O}-\text{H}$  的伸缩震动和水分子的  $\text{H}-\text{O}-\text{H}$  的弯曲震动引起的。在  $1400\text{ cm}^{-1}$  处可以看到一个宽的吸收带, 是由氧的双键( $\text{P}=\text{O}$ )的伸缩震动引起的, 在  $1015\text{ cm}^{-1}$  和  $550\text{ cm}^{-1}$  处的两个吸收带是由

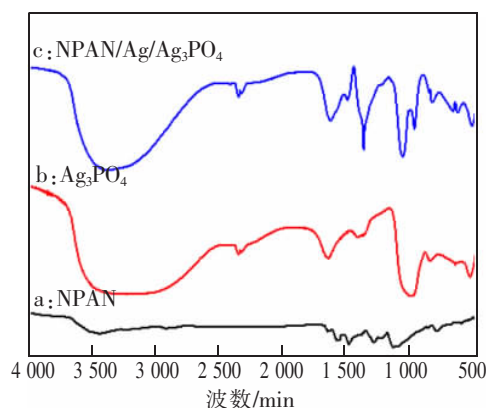


图3 不同材料的红外光谱图

Fig.3 FTIR spectra of different materials

磷酸盐( $\text{PO}_4^{3-}$ )的分子振动引起的。相比较曲线 a 和曲线 b, 曲线 c 中 NPAN/ $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  红外图谱有着 NPAN 与  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  两者的特征吸收峰, 同时由于 NPAN 与  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  的协同作用, 其特征峰出现了一定程度的红移, 表明了两者之间存在一定的作用力。

为了进一步研究 NPAN/ $\text{Ag}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$  复合材料中 C、N、O、P、Ag 的状态情况, 我们对复合物进行了 XPS 谱图表征(图4)。通过总谱图 4(a) 我们可以看出 C、N、O、P、Ag 5 种元素均存在于复合材料中。图 4(b) 为 Ag 3d XPS 谱图, 其电子结合能在  $367.7\text{ eV}$  及  $374.2\text{ eV}$  分别归属于  $\text{Ag } 3d_{5/2}$  和  $\text{Ag } 3d_{3/2}$  轨道, 通过线性拟合可知, 除  $367.7$  及  $374.2\text{ eV}$  处出现  $\text{Ag}^+$  的强结合能外, 在  $368.8\text{ eV}$  处还出现了 Ag 单质的结合能峰位<sup>[18-19]</sup>。图 4(c) 为 Cls XPS 谱图, 结合能位于  $284.1, 284.4, 285.3, 286.6\text{ eV}$  处的结合能分别对应着  $\text{C}-\text{N}, \text{C}=\text{C}, \text{C}-\text{OH}, \text{C}=\text{O}$  5 种结构。复合材料中的 N1s 谱图(图 4(d)) 分别代表着  $398.5\text{ eV}$  处的  $-\text{N}=\text{}$ ,  $399.9\text{ eV}$  处的  $-\text{N}-$ , 及  $401.2\text{ eV}$  处的  $-\text{N}^+=$  3 种结构。此外, 在  $399.0\text{ eV}$  处还出现  $\text{C}=\text{N}$  官能团, 证明  $\text{C}-\text{NH}$  官能团被  $\text{Ag}^+$  氧化成  $\text{C}=\text{N}$  官能团, 而  $\text{Ag}^+$  本身则在 NPAN/ $\text{Ag}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$  复合过程中被还原成 Ag 单质, 这也表明在在 NPAN/ $\text{Ag}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$  复合材料中存在一定量的 Ag 单质。结合能峰在  $133.1, 529.4, 529.8, 531.5, 532.5\text{ eV}$  处的 5 个峰, 分别属于  $\text{P}2p$  电子轨道,  $\text{O}-\text{Ag}, \text{O}-\text{H}, \text{O}-\text{P}, \text{O}-\text{C}=\text{O}$  等结构<sup>[20-21]</sup>。综上所述, 复合材料中不但含有一定的 Ag 单质, 且  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  与 NPAN 通过共价键的方式连接, 而并非简单的物理混合, 该复合材料具有更强的界面作用力, 且相互间的作用间距更短, 在光照等条件下产生电子空穴对时, 能够更快速的将光生载流子实现迁移。

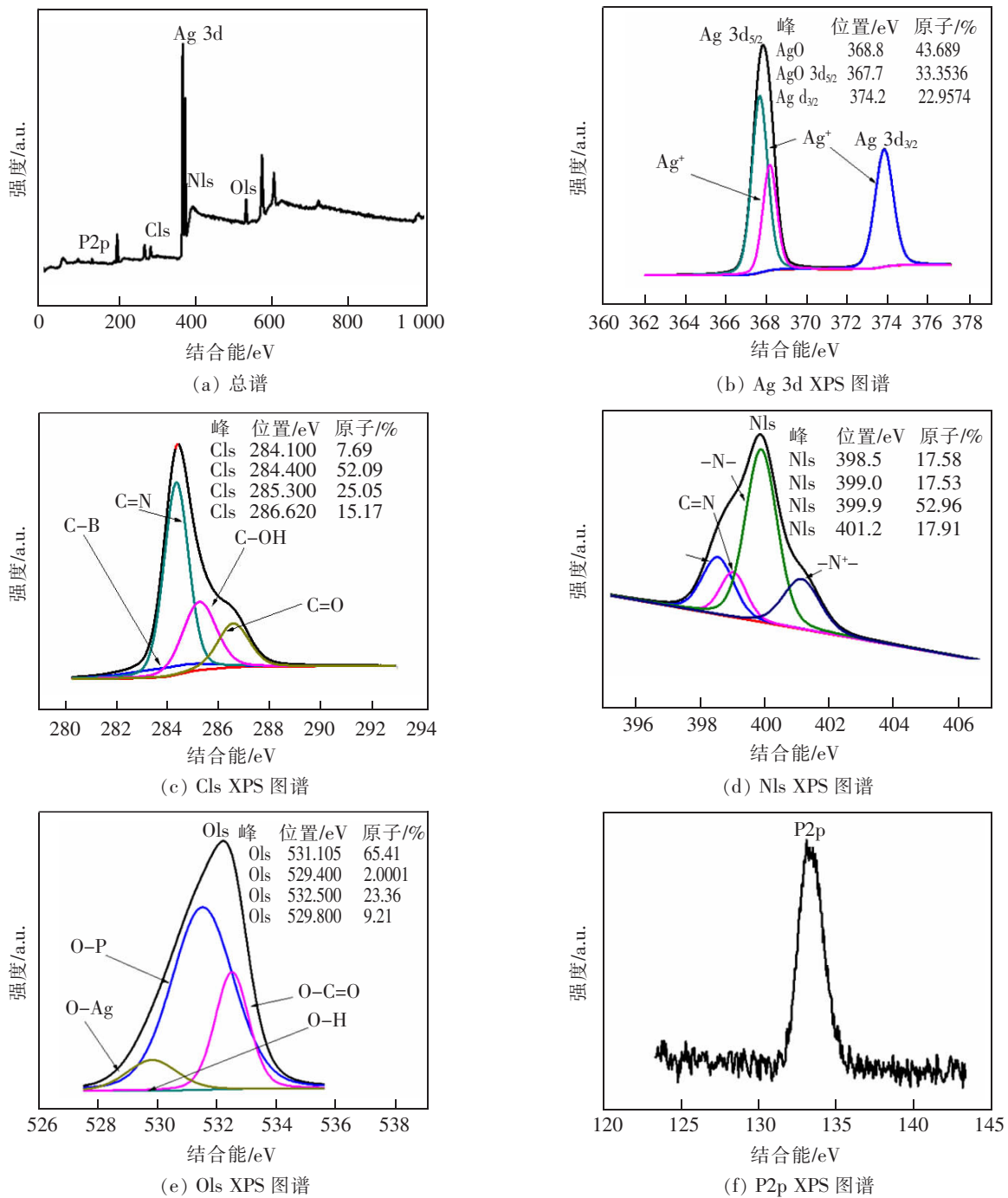


图 4 10wt% NPAN/Ag/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 的 X 射线电子能谱  
Fig.4 XPS spectra of the 10wt% NPAN/Ag/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> composite

## 2.2 光电性能测试

电化学测试能在一定程度上反映光生电子-空穴的转移情况。在开路电压条件下,我们用光电流曲线来表征催化剂的光电响应情况。如图 5(a)所示,在未开灯前,10wt% NPAN/Ag/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 修饰电极的电流略大于纯 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 修饰电极的电流。在相同条件的

可见光照射下,10wt% NPAN/Ag/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 修饰电极产生了一个约为 2.8  $\mu$ A 的光电流,而纯 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 修饰电极在光照下只产生了约为 1.7  $\mu$ A 的光电流,远远小于 10wt% NPAN/Ag/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 修饰电极所产生的光电流。意味着 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 与 NPAN 相互结合后,有助于促进光生载流子的迁移。这种优越的电荷转移能

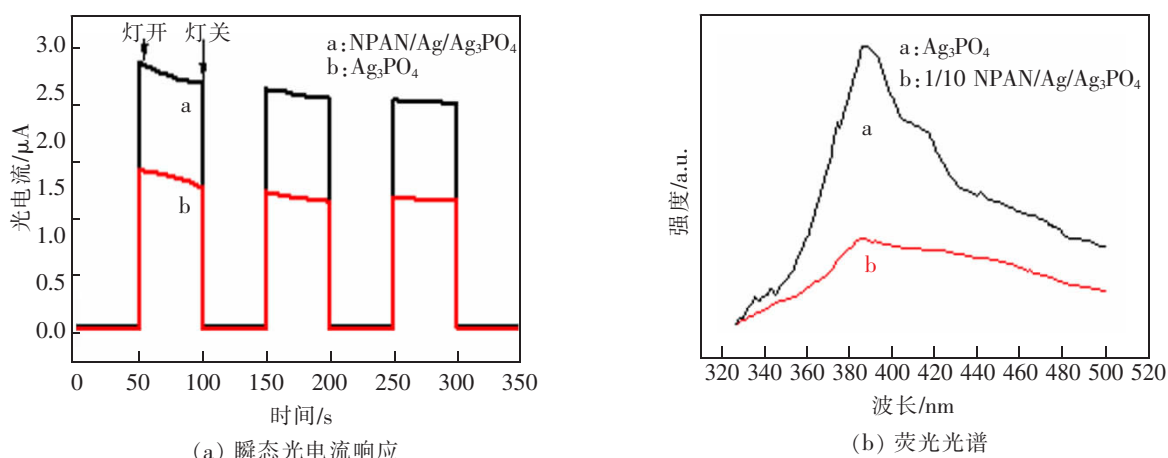


图5 不同材料的瞬态光电流响应和荧光光谱

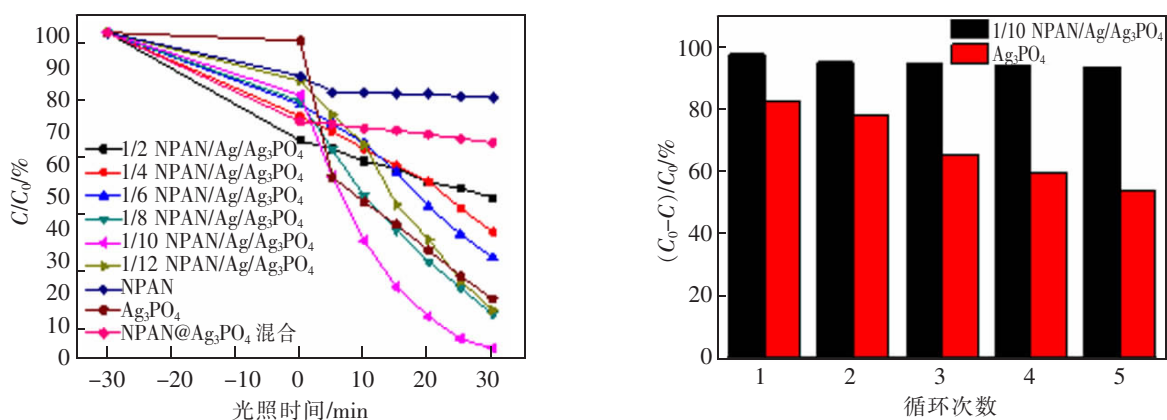
Fig.5 Transient photocurrent response and Photo luminescence spectra of different material

力来源于 NPAN 的  $\pi-\pi$  共轭及 NPAN 与  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  之间所形成的 p-n 异质结的杂化的结果。

通过荧光强度分析,可以在一定程度上反映光生电子空穴的复合情况,换句话说,荧光强度越高,光生电子空穴对重聚的倾向也越高,光生电子的寿命就越短;荧光强度越弱,即意味着电子空穴的分离效率越高,光生电子及空穴的寿命也就越高。图 5(b)为 300~500 nm 处  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  及复合材料的荧光光谱图,对于  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  来说,其在 300~500 nm 处有很强且宽的荧光峰,这是由于  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  中由 Od(端基)→Ag 和 Ob(二桥)、Oc(三桥)→Ag 的金属-配体间电荷转移激发跃迁所引起,光生电子空穴对的寿命短。但在引入了一定量的 NPAN 后,10wt% NPAN/Ag/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 的强度则骤然降低,意味着 NPAN 的存在,能有效抑制光生电子空穴对的灭绝,有效的提高其分离效率,延长光生电子空穴对的寿命。

### 2.3 光催化降解 RhB 的研究

为了探究所制备催化剂的光催化性能,我们设计了光催化降解罗丹明 B 实验。图 6(a)为可见光照下不同光催化剂降解罗丹明 B 的效率图, C 为 RhB 浓度, C<sub>0</sub> 为 RhB 初始浓度。正如实验部分所描述的,所有的光催化剂在开灯前均进行了 30 min 中的黑暗处理,由曲线 g 可知,单纯的 NPAN 对 RhB 有一定的吸附能力,然而其降解效率却不高,且其降解速率随着时间的增加在不断的降低;  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  (曲线 h) 在可见光下显示出了非常强的光催化降解能力,它在 30 min 内能降解完 83% 的有机染料,曲线 a 为 1/2 NPAN/Ag/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 的降解曲线图,复合物中 NPAN 的引入,明显提高了  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  对染料的吸附能力,吸附了大约 35% 的染料,然而其光催化降解能力很差,在光照的 30 min 内只降解了 16% 的 RhB。由曲线 a 到曲线 e 可知,随着复合材料中 NPAN 质



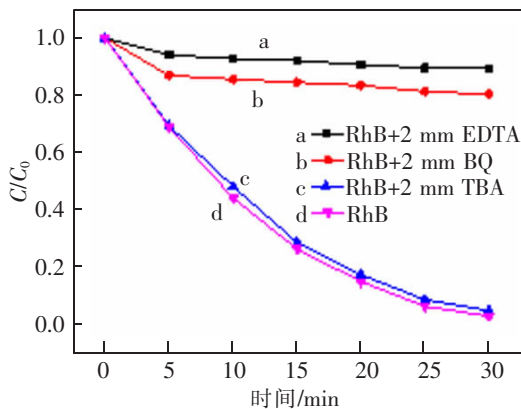
(C)1994-2021 (CN) Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

图6 可见光光照下不同光催化剂对 RhB 的降解效率和稳定性

Fig.6 Degradation efficiency and stability study of RhB for different photocatalysts under visible light illumination

量分数的下降, NPAN/Ag/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 复合材料对染料的吸附能力也逐渐降低, 而对 RhB 的光催化降解能力不断增强, 这也证明了 NPAN 能提高催化剂对染料的吸附能力, 且催化剂表面吸附了大量的 RhB 染料。NPAN 及表面所吸附的 RhB 对光有很强的吸附能力, 其阻碍了 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 对光的吸收, 因而降低了复合材料对染料的降解能。光照 30 min 分钟后, 对于 12.5wt% NPAN/Ag/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 其能降解 87% 的有机染料, 而 10wt% NPAN/Ag/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 则能降解 97.6% 的 RhB, 与单纯 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (曲线 h) 光催化剂相比, 10wt% NPAN/Ag/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 的催化效率明显要更高。随着复合材料中 NPAN 的质量分数不断下降, Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 的质量分数不断增加, 8wt% NPAN/Ag/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 催化剂对 RhB 的降解效率却在下降, 光照 30 min 后的降解效率仅为 85%。这结果也表明 NPAN/Ag/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 复合材料的催化效果与 NPAN 的质量分数有着密切的相关性, 当 NPAN 含量过多时, 它将限制 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 对光的吸附强度, 而过少的 NPAN 含量则将无法在 NPAN/Ag/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 光催化降解 RhB 时起到传导作用。根据上图的信息, 10wt% NPAN/Ag/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 拥有最佳的光催化效率和最快的光催化速率。此外, NPAN/Ag/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 复合材料对染料的吸附能力均比单纯 NPAN 要强, 且 50wt% NPAN/Ag/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 拥有最强的吸附能力, 这是存在纳米 Ag 单质的原因, 其具有很强的选择吸附能力, 能明显提高复合材料对 RhB 的吸附能力。

催化剂的稳定性决定了催化剂的使用寿命及其实际使用价值, 图 6(b) 为 10wt% NPAN/Ag/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 和 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 的光催化循环使用效果。Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

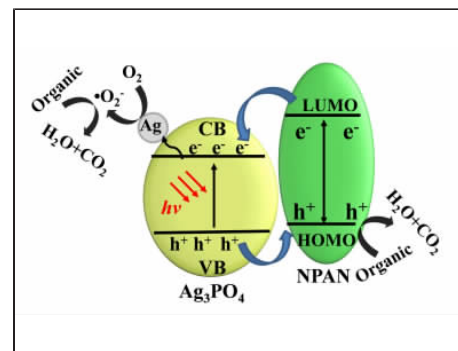


(a) 捕捉机理

自身拥有较好的光催化能力, 然而其稳定性较差, 非常容易在光催化降解过程中发生腐蚀, 结构遭到破坏, 随着循环次数的增加, 其催化效率在不断降低, 在 5 次循环后, Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 的催化效率由 83% 下降至 54%, 这是由于可见光条件下 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 导带中产生光激电子, 其能将 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 结构中的 Ag<sup>+</sup> 还原成 Ag 单质, 降低了催化剂的稳定性, 继而降低了催化活性, 影响了催化剂的实际应用。而 10wt% NPAN/Ag/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 复合材料的光催化活性在 5 次循环测试后, 并未发生太大降低, 其降解效率仍达到 93.6%, 这表明 NPAN/Ag/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 复合材料中构建的异质结能大大提高光生电子-空穴的分离效率, 并及时将电子转移至 Ag 纳米颗粒表面, 避免了 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 光腐蚀现象的发生, 有效地提高复合材料的催化性能和循环稳定性。

## 2.4 催化机理研究

为进一步研究光催化的活性位点和活性物质, 我们在含罗丹明 B 染料的溶液中加入了一些光生电子-空穴的清除剂, 在相同条件下探究了催化剂的降解能力 (图 7(a))。曲线 a 为 10wt% NPAN/Ag/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 复合材料对含 2 mmol EDTA-2Na 的 RhB 溶液的降解曲线, 在加入 EDTA-2Na (光生空穴清除剂) 后, 复合材料在可见光照射 (hν) 条件下对 RhB 的降解速率明显降低 (与未加清除剂的曲线 d 对比), 30 min 最终仅有 10% 的 RhB 被降解, 这意味着在降解过程中会产生大量的空穴 h<sup>+</sup>, 且空穴对染料有较强的氧化能力; 曲线 b 为 10wt% NPAN/Ag/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 复合材料对含 2 mmol p-benzoquinone (BQ) 的 RhB 溶液的降解曲线, BQ 是 ·O<sub>2</sub><sup>-</sup> 的清除剂, 与曲



(b) 催化机理

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

图7 10 wt% NPAN/Ag/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 复合材料捕捉机理和催化机理Fig.7 10 wt% NPAN/Ag/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> composite capture mechanism and catalytic mechanism

线 d 相比,复合材料对 RhB 染料的光催化速率同样降低,但速率程度不及曲线 a,溶液中含有大量具有强氧化性的空穴,30 min 后约有 65% 的染料被催化降解;众所周知,tert-butanol 能捕获光生电子,使 10wt% NPAN/Ag/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 复合材料在光催化过程中产生的光生电子无法对光催化过程起到一定的贡献作用,在加入了 2 mmol tert-butanol 后(曲线 c),复合材料在光照 30 min 后仍能分解 95% 的有机染料,tert-butanol 的加入对其催化过程几乎无影响,这也表明光生电子在催化降解过程中不起主要作用。以上实验结果表明,10wt% NPAN/Ag/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 复合材料具有高催化降解效率能力的主要来源是光生空穴与·O<sub>2</sub>的强氧化性。

图 7(b)是 NPAN/Ag/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 复合材料可见光下催化降解的机理图。在可见光照射下,NPAN/Ag/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 复合材料中的 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 被激发而产生光生电子-空穴对,光生电子向导带(CB)跃迁,空穴则停留在价带(VB)位置。由于 NPAN 和 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 紧密联系构建了 p-n 异质结,NPAN 和 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 间存在能级差,Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 产生的光生空穴向 NPAN 的 HOMO 能级迁移,而 NPAN 上的电子则向 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 的导带迁移。与此同时,由于 Ag 纳米颗粒吸收光之后产生等离子共振效应,富集在 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 导带上的电子会向 Ag 纳米颗粒表面发生迁移。停留在 Ag 纳米颗粒上的光生电子和 NPAN 上的光生空穴具有较高的还原和氧化能力,光生电子可将氧分子氧化成超氧自由基,而空穴除了能直接氧化降解有机染料外,其能与水结合后形成·OH,最终把染料氧化成二氧化碳。更重要的是,NPAN 和 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 间构建的 p-n 异质结极大地提高了光生电子-空穴的分离效率,使得 NPAN/Ag/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 复合材料具有稳定、高效的光催化效果。

### 3 结论

本文通过原位法将 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 沉积在 NPAN 上,并成功的制备出具有强光催化能力的 NPAN/Ag/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 复合材料。

1) NPAN 的引入,不但提高了 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 的光催化性能,还增强了 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 的光催化稳定性。NPAN/Ag/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 复合材料的光催化性能与材料中的 NPAN 的含量有关。其中,10wt% NPAN/Ag/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 复合材料拥有最佳的光催化降解性能和稳定性,其

在 30 min 内可以降解 97.635% 的 RhB 染料,循环 5 次后,其降解效率仍达到 93.65%,而相同情况下 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 的光催化效率为 82.48%,在 5 次循环使用后的降解效率仅为 53.44%。

2) NPAN/Ag/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 复合材料光催化性能提升的原因,是由于引入 NPAN 后,Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 与 NPAN 在界面处形成了异质结。在异质结存在的情况下,NPAN/Ag/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 复合材料产生光生电子-空穴对的分离效率和使用寿命得到提高。

3) Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 在光照过程中产生的空穴可以迅速的转移至 NPAN 处,有效地避免了 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 的光腐蚀。

4) 实验还对光催化性能提高的原理进行了探讨,结果表明,10wt% NPAN/Ag/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 复合材料具有高催化降解效率能力的主要来源是光生空穴与·O<sub>2</sub>的强氧化性。

### 参考文献:

- [1] ESWAR K R, RAMAMURTHY P C, MADRAS G. Enhanced sunlight photocatalytic activity of Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> decorated novel combustion synthesis derived TiO<sub>2</sub> nanobelts for dye and bacterial degradation[J]. *Photoch Photobio Science*, 2015, 14 (7): 1227-1237.
- [2] ZHANG J, FANG J, YE X, et al. Visible photoactivity and antiphotocorrosion performance of CdS photocatalysts by the hybridization of N-substituted carboxyl group polyaniline[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 480: 557-564.
- [3] 章家立, 欧柯汝, 张才松, 等. 二维金属有机骨架的合成、结构与应用[J]. *华东交通大学学报*, 2020, 37(6): 8-16.
- [4] CHONG R, CHENG X, CHANG Z, et al. Effects of common metal cations on Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> photocatalytic water decontamination[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2015, 3(2): 1215-1222.
- [5] ESWAR K R, RAMAMURTHY P C, MADRAS G. Enhanced sunlight photocatalytic activity of Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> decorated novel combustion synthesis derived TiO<sub>2</sub> nanobelts for dye and bacterial degradation[J]. *Photoch Photobio Science*, 2015, 14 (7): 1227-1237.
- [6] CHANG Q, MENG X, HU S L, et al. Hydroxyapatite/N-doped carbon dots/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> composite for improved visible-light photocatalytic performance[J]. *Rsc Advances*, 2017, 7 (48): 30191-30198.
- [7] ZHENG C, YANG H, CUI Z, et al. A novel Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> heterojunction photocatalyst with enhanced photocatalytic



- performance[J]. *Nanoscale Research Letters*, 2017, 12(1): 1–12.
- [8] SUN J, FAN H, NAN B, et al. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> LDH Ag/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> sub-microsphere as a magnetically separable visible-light photocatalyst[J]. *Separation and Purification Technology*, 2014, 130: 84–90.
- [9] HATAKEYAMA K, OKUDA M, KUKI T, et al. Removal of dissolved humic acid from water by photocatalytic oxidation using a silver orthophosphate semiconductor[J]. *Materials Research Bulletin*, 2012, 47(12): 4478–4482.
- [10] DONG Y, ZHAO Z, WANG Z, et al. Dually fixed SnO<sub>2</sub> nanoparticles on graphene nanosheets by polyaniline coating for superior lithium storage[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(4): 2444.
- [11] LOW J, YU J, JARONIEC M, et al. Heterojunction Photocatalysts[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(20): 1601694.
- [12] FAN D, ZHAO Z W, XIONG T, et al. In situ construction of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> metal-free heterojunction for enhanced visible-light photocatalysis [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(21): 11392–11401.
- [13] ZHANG J, YANG B, GUO Z, et al. Nickel oxide nanoparticles immobilized on MWCNTs/PANI composite film as an electron transfer facilitator for horseradish peroxidase: Direct electron transfer and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> determination[J]. *Journal of Electrochem Soc*, 2017, 164(5): B3001–B3007.
- [14] AMIRI M, DASHTIAN K, GHAEDI M, et al. Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Ag Z-scheme heterojunction as a new plasmonic visible-light-driven photocatalyst: Performance evaluation and mechanism study[J]. *New Journal of Chemistry*, 2019, 43(3): 1275–1284.
- [15] ZHANG J, WANG H, YANG S, et al. Enhanced conductivity and fluorescence of polyaniline doped with Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, and Y<sup>3+</sup> ions[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 125(4): 2494–2501.
- [16] YANG X, QIN J, JIANG Y, et al. Bifunctional TiO<sub>2</sub>/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/graphene composites with superior visible light photocatalytic performance and synergistic inactivation of bacteria[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(36): 18627–18636.
- [17] YUFIT D S, CHETINA O V, HOWARD J A K. Polymorphism of non-linear optical material N-(4-nitrophenyl) N-methylamino-acetonitrile (NPAN)[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2006, 784(1/3): 214–221.
- [18] LYU J, DAI K, LU L, et al. Cu/Ag/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ternary composite: A hybrid alloy-semiconductor heterojunction structure with visible light photocatalytic properties[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 682: 778–784.
- [19] LIU J, TIAN Q, WU Z, et al. Synthesis and photocatalytic application of trinary structural g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ag/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> composite nanomaterials[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2017, 5(6): 5777–5785.
- [20] GUO Z X. The preparation of a highly efficient Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/Ag/Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> photo-catalyst and the study of its photo-catalytic organic synthesis reaction driven by visible light[J]. *Catalysts*, 2017, 7(9): 276–276.
- [21] ZHANG Y, XIE C, GU F L, et al. Significant visible-light photocatalytic enhancement in Rhodamine B degradation of silver orthophosphate via the hybridization of N-doped graphene and poly(3-hexylthiophene) science direct[J]. *Journal of Hazard Material*, 2016, 315: 23–34.