

# g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ag/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 复合物的制备及其光催化性能

汤春妮<sup>1\*</sup>, 刘恩周<sup>2</sup>

(1. 陕西国防工业职业技术学院化学工程学院, 陕西 西安 710300;

2. 西北大学化工学院, 陕西 西安 710069)

**摘要:** 采用煅烧-沉积-光照还原法制备了 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ag/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 复合材料(CAA), 利用 XRD、FT-IR、SEM、TEM、UV-Vis、XPS 和 PL 等对其进行表征。在模拟太阳光下, CAA 光催化降解亚甲基蓝(MB)和清除氮氧化物(NO<sub>x</sub>)的性能显著优于 Ag/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 和 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, 最优的 CAA<sub>10</sub> 在 10 min 内的 MB 降解率为 99.49%、NO<sub>x</sub> 清除率为 63.11%。结果表明, Z 机制耦合银纳米粒子的局域表面等离子体共振效应是复合材料光催化性能增强的主要原因。

**关键词:** 石墨相氮化碳; 银纳米粒子; 磷酸银; 光催化; 清除氮氧化物

中图分类号: TB333; TQ032

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2020)11-0144-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.11.030

## Synthesis of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ag/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> composite and its photocatalytic properties

TANG Chun-ni<sup>1\*</sup>, LIU En-zhou<sup>2</sup>

(1. School of Chemical Engineering, Shaanxi Institute of Technology, Xi'an 710300, China;

2. School of Chemical Engineering, Northwest University, Xi'an 710069, China)

**Abstract:** g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ag/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> composites (CAA) are constructed by calcination-deposition-light reduction method, and characterized by means of XRD, FT-IR, SEM, TEM, UV-Vis, XPS and PL. Compared with Ag/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> and g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, CAA exhibits much better activity for photocatalytic degradation of methylene blue (MB) and removal of nitrogen oxides (NO<sub>x</sub>) under simulated sunlight irradiation. The degradation rate of MB reaches 99.49% within 10 min and the removal rate of NO<sub>x</sub> reaches 63.11% over the optimal photocatalyst CAA<sub>10</sub>. The synergistic effect of Z-scheme system and the local surface plasmon resonance effect of Ag nanoparticles is thought as main reason for the enhancement of photocatalytic performance of composites.

**Key words:** graphite phase carbon nitride; Ag nanoparticles; silver phosphate; photocatalysis; removal of NO<sub>x</sub>

大气污染和水污染严重威胁着人类的生存和可持续发展, 开发有效的污染物处理技术迫在眉睫。近年来, 利用绿色的光催化技术清除环境污染物的研究备受关注, 其中开发新型高效稳定的光催化剂是当前研究的热点。磷酸银(Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)因具有优异的光吸收能力、极高的量子产率和光催化氧化能力而在光催化领域引起了极大的关注。然而, Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 易被强光腐蚀及水中溶解性等缺陷限制了其实际应用。因此, 进一步提高 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 光催化活性和稳定性至关重要, 其中构建半导体异质结是目前提升其光催化性能常用而有效的技术手段<sup>[1]</sup>。

Z 字式异质结不仅能实现光生载流子的空间分离, 还能保持高的氧化/还原能力, 提升复合物的光

催化性能。因此, 构建 Z 字式 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 异质结, 不仅可以增强光催化活性还能提高稳定性。具有 π-共轭体系的二维石墨相氮化碳(g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)具有电子结构可调控、可见光响应、稳定性高、柔性表面等优点<sup>[2]</sup>, 可以与 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 形成 Z 字结构复合物。如 Yang 等<sup>[3]</sup> 研究发现 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 光催化降解罗丹明 B (RhB) 的稳定性和光催化活性相对于单一 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 材料得到了提高, 其原因为复合材料形成稳定的原位 Z 字结构异质结。

但 Z 机制 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 光催化异质结仍然存在一些挑战和问题<sup>[4-5]</sup>: 可见光利用率不够高、氧分子活化能力不够强、电子存储量低、复合物间形成的一些缺陷可以作为载流子的复合中心等。为了克

收稿日期: 2020-01-15; 修回日期: 2020-09-07

基金项目: 陕西省自然科学基金基础研究计划资助项目(2019JM-389); 陕西省教育厅专项科研项目(19JK0083); 陕西国防工业职业技术学院科研项目(Gfy18-06)

作者简介: 汤春妮(1985-), 女, 博士, 副教授, 主要从事光催化、功能材料和化学工程研究, 通讯联系人, tcn2007@126.com。

服上述不足,引入第3组分,进一步影响制备和光催化反应过程。沉积在半导体表面的纳米金属可以作为电子受体,形成肖特基异质结从而诱导界面电荷转移,提高载流子分离效率。此外,纳米金属可以诱发局域表面等离子体共振(LSPR)效应,产生的局域电磁场可以使金属表面及周围物体的光吸收和光激发显著增强,被捕获电子的能量和反应活性更高。Wan等<sup>[6]</sup>制备了  $Ag/Ag_3PO_4\{111\}$  光催化剂,由于  $Ag$  纳米颗粒( $Ag$  NPs)的肖特基结和 LSPR 效应,有效地提高  $Ag_3PO_4$  的光催化降解 RhB 活性和稳定性。

笔者采用煅烧-沉淀-光照还原法制备  $g-C_3N_4/Ag/Ag_3PO_4$  复合催化剂,并以水相中亚甲基蓝(MB)和气相中氮氧化物( $NO_x$ )为模型污染物,考察其光催化性能。最后对其光催化增强机理进行了探讨。

## 1 实验材料与方 法

### 1.1 主要试剂与仪器

三聚氰胺 [ $C_3N_3(NH_2)_3$ ]、硝酸银 ( $AgNO_3$ )、磷酸氢二钠 ( $Na_2HPO_4$ ),均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产。

KFS-4-11-Q 型气氛箱式电阻炉,合肥日新高温技术有限公司生产;MICROSOLAR300 型高性能模拟日光氙灯光源,北京泊菲莱科技有限公司生产;JSA9 型  $NO/NO_2$  高精度分析仪,深圳市吉顺安科技有限公司生产;DMax-3c 型 X 射线衍射仪(XRD),

日本 Rigaku 公司生产;Frontier 型红外光谱仪(FT-IR),珀金埃尔默仪器有限公司生产;JSM-6390A 型扫描电子显微镜(SEM),日本电子株式会社生产;G2 F20 S-TWIN 型透射电子显微镜(TEM),美国 FEI 公司生产;UV-3600 型紫外可见近红外分光光度计(UV-Vis),日本岛津公司生产;AXIS NOVA 型 X 射线光电子能谱(XPS),英国 Kratos 公司生产。

### 1.2 催化剂制备

$g-C_3N_4$  的制备:将三聚氰胺置于坩埚中,在电阻炉中升温至  $600^\circ C$  并保温 3 h,研磨后再将其加热至  $500^\circ C$  保温 2 h,即得  $g-C_3N_4$ 。

$Ag_3PO_4$  和  $Ag/Ag_3PO_4$  的制备:在室温和不断搅拌下将  $0.025\text{ mol/L}$   $Na_2HPO_4$  溶液滴加至  $0.05\text{ mol/L}$   $AgNO_3$  溶液中,持续搅拌 1 h。离心分离、洗涤、干燥即得  $Ag_3PO_4$ 。将  $Ag_3PO_4$  分散在无水乙醇中,在模拟日光氙灯光源下照射反应 10 min,离心干燥即得  $Ag/Ag_3PO_4$ 。

$g-C_3N_4/Ag/Ag_3PO_4$  的制备:通过沉积-光照还原法制备  $g-C_3N_4/Ag/Ag_3PO_4$ ,如图 1 所示。首先将  $g-C_3N_4$  超声分散在水中,再加入  $0.3397\text{ g}$   $AgNO_3$ ,使  $g-C_3N_4$  充分吸附  $Ag^+$ 。然后在搅拌下滴加  $20\text{ mL}$   $0.025\text{ mol/L}$   $Na_2HPO_4$ ,反应、离心分离、水洗后,加入无水乙醇,在氙灯光源下光照反应,离心干燥即得  $g-C_3N_4/Ag/Ag_3PO_4$ 。不同光照时间制备的样品被标记为  $CAA_x$  ( $x$  代表光照时间, min)。

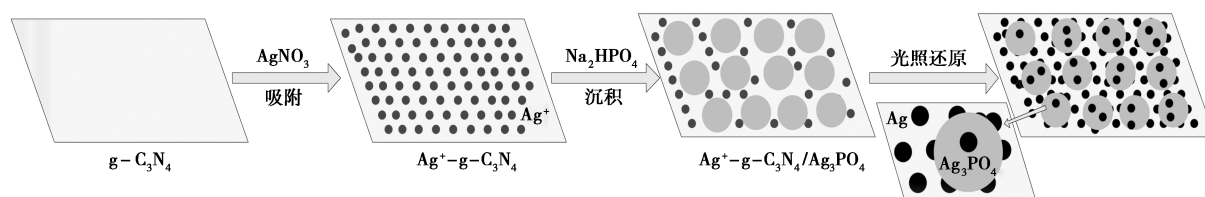


图 1  $g-C_3N_4/Ag/Ag_3PO_4$  样品制备过程

### 1.3 光催化性能测定

光催化降解液相中 MB:将  $40\text{ mg}$  光催化剂加入  $50\text{ mL}$   $10\text{ mg/L}$  MB 溶液中,暗中搅拌  $0.5\text{ h}$  使体系达到吸附-解吸平衡后,开启氙灯光源。在降解过程中,采集悬浮液,离心分离,测定吸光度并计算 MB 降解率(%):

$$\text{MB 降解率} = [(C_0 - C)/C_0] \times 100\% \quad (1)$$

式中: $C_0$  和  $C$  分别为 MB 的初始和  $t$  时间的质量浓度。

光催化清除气相中  $NO_x$ :通过自制的连续流动光催化清除  $NO_x$  实验装置评价样品清除  $NO_x$  的光

催化性能<sup>[7]</sup>。将  $0.1\text{ g}$  光催化剂放入光催化反应器中,采用空气和  $NO$  气体配置成  $600\text{ ppb}$   $NO$  反应气,利用  $NO$  和  $NO_2$  分析仪在线检测进出口气体中  $NO$  和  $NO_2$  浓度。光催化剂清除  $NO_x$  的性能以  $NO$  转化率(%)、 $NO_2$  生成率(%)和  $NO_x$  清除率(%)等综合评价:

$$\text{NO 转化率} = [(C_{NO_0} - C_{NO_t})/C_{NO_0}] \times 100\% \quad (2)$$

$$\text{NO}_2 \text{ 生成率} = [(C_{NO_2} - C_{NO_{20}})/C_{NO_0}] \times 100\% \quad (3)$$

$$\text{NO}_x \text{ 清除率} = [(C_{NO_{x0}} - C_{NO_x})/C_{NO_{x0}}] \times 100\% \quad (4)$$

其中: $C_{NO_0}$ 、 $C_{NO_{20}}$ 、 $C_{NO_{x0}}$ 、 $C_{NO}$ 、 $C_{NO_2}$  和  $C_{NO_x}$  分别为  $NO$ 、 $NO_2$  和  $NO_x$  的初始浓度和光催化时间为  $t$  时的浓度

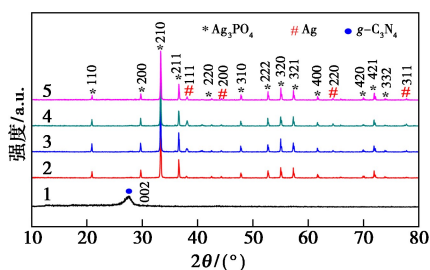
(其中,  $C_{NO_x} = C_{NO} + C_{NO_2}$ )。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂表征

#### 2.1.1 XRD 分析

样品的 XRD 谱图如图 2 所示。由图 2 中可看出,  $g-C_3N_4$  在  $27.7^\circ$  出现的衍射峰与四方晶系  $g-C_3N_4$  (JCPDS No.87-1526) (002) 晶面对应, 为层间堆垛峰<sup>[8]</sup>。对于  $Ag/Ag_3PO_4$  样品, 其特征峰与  $Ag_3PO_4$  (JCPDS No.74-1876) 吻合良好<sup>[9]</sup>。在  $38.1^\circ$ 、 $44.3^\circ$ 、 $64.5^\circ$  和  $77.7^\circ$  的较弱的衍射峰分别对应金属 Ag 的 (111)、(200)、(220) 和 (311) 晶面 (JCPDS No.65-2871)<sup>[10]</sup>。CAA 主要表现出  $Ag/Ag_3PO_4$  衍射峰, 这是由于少层  $g-C_3N_4$  与  $Ag_3PO_4$  复合后不会形成  $g-C_3N_4$  大量堆积, 而且  $g-C_3N_4$  在复合物中含量较少。

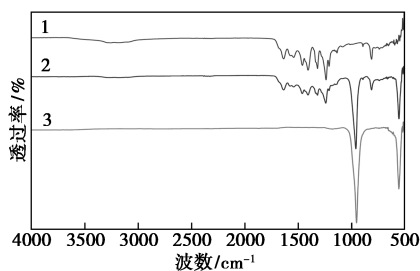


1— $g-C_3N_4$ ; 2—CAA<sub>2</sub>; 3—CAA<sub>10</sub>; 4—CAA<sub>20</sub>; 5— $Ag/Ag_3PO_4$

图 2 样品的 XRD 图谱

#### 2.1.2 FT-IR 光谱分析

样品的 FT-IR 光谱图如图 3 所示。由图 3 中可以看出,  $g-C_3N_4$  的碳氮芳香杂环的伸缩振动方式导致其在  $1\ 237$ 、 $1\ 317$ 、 $1\ 405$ 、 $1\ 459$ 、 $1\ 540\ cm^{-1}$  和  $1\ 634\ cm^{-1}$  出现特征吸收峰, 在  $807\ cm^{-1}$  处出现的吸收峰为  $g-C_3N_4$  的三嗪环的弯曲振动吸收<sup>[11]</sup>, 此外在  $3\ 000\sim 3\ 400\ cm^{-1}$  处的宽吸收峰属于  $g-C_3N_4$  层状边缘的伸缩振动吸收和样品吸收水分的 O—H 伸缩振动。在  $Ag/Ag_3PO_4$  样品中, 在  $951\ cm^{-1}$  和  $554\ cm^{-1}$



1— $g-C_3N_4$ ; 2—CAA<sub>10</sub>; 3— $Ag/Ag_3PO_4$

图 3 样品的 FT-IR 谱图

处观察到 2 个来自  $[PO_4]^{3-}$  结构分子振动的强吸收峰<sup>[12]</sup>。CAA<sub>10</sub> 样品表现出  $g-C_3N_4$  和  $Ag/Ag_3PO_4$  相结合的特征吸收峰, 说明样品中含有  $g-C_3N_4$  和  $Ag_3PO_4$ 。

#### 2.1.3 SEM 和 TEM 图分析

通过 SEM 和 TEM 研究样品的形态和微观结构, 结果如图 4 和图 5 所示。从图 4 中可以看出, 由于 Ag NPs 的附着使类球状  $Ag_3PO_4$  表面不平整,  $g-C_3N_4$  薄纱很好地粘附在  $Ag/Ag_3PO_4$  表面和周围。从图 5 中可以看出,  $g-C_3N_4$  和  $Ag_3PO_4$  表面观察到 Ag NPs 的沉积。此外,  $g-C_3N_4$  和  $Ag_3PO_4$  的界面上也观察到 Ag NPs 的沉积, 为  $g-C_3N_4$  和  $Ag_3PO_4$  间的 Z 机制提供一种桥梁。

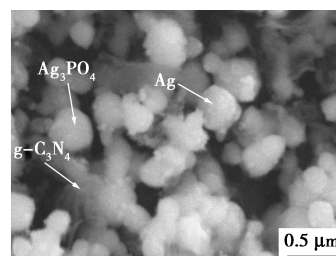


图 4 CAA<sub>10</sub> 的 SEM 图

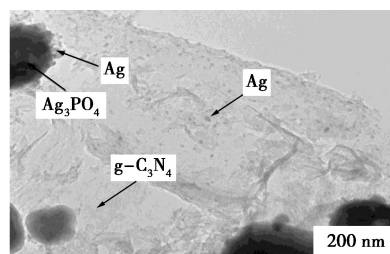
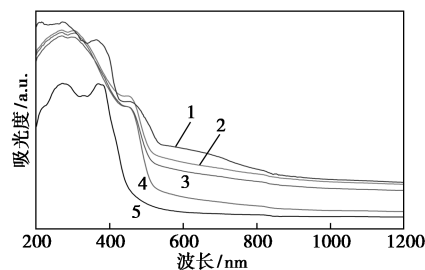


图 5 CAA<sub>10</sub> 的 TEM 图

#### 2.1.4 UV-Vis 光谱分析

样品的 UV-Vis 光谱如图 6 所示。由图 6 中可以看出,  $g-C_3N_4$  和  $Ag_3PO_4$  的吸收边缘分别位于  $440\ nm$  和  $530\ nm$  处。对于  $Ag/Ag_3PO_4$  样品, 在  $400\sim 1\ 200\ nm$  范围内的高吸收是由于  $Ag_3PO_4$  表面上的 Ag NPs 的 LSPR 效应<sup>[13]</sup>。在 CAA<sub>10</sub> 中, 吸收边



1—CAA<sub>10</sub>; 2— $Ag/Ag_3PO_4$ ; 3—CAA<sub>10</sub>; 4— $Ag_3PO_4$ ; 5— $g-C_3N_4$

图 6 样品的 UV-Vis 漫反射光谱图

缘发生红移且吸收强度增强,说明复合体系提高了光的吸收效率。此外,CAA<sub>10</sub>的吸光强度大于 C-AA<sub>10</sub>(由  $g-C_3N_4$  和  $Ag/Ag_3PO_4$  物理混合制备,  $w_{g-C_3N_4}:w_{Ag_3PO_4}=1:10$ ),说明 CAA<sub>10</sub>形成的特殊结构能够增强光吸收能力。

### 2.1.5 XPS 分析

CAA<sub>10</sub>的 XPS 谱图如图 7 所示。由图 7(a)中可以看出,谱图中包含了样品的所有元素(C、N、Ag、O 和 P)。由图 7(b)中可以看出,C 1s 的高分辨率谱图中出现位于 284.6 eV 和 288.1 eV 的衍射峰,分别对应外来碳原子和 C=N—C 结构中的  $sp^2$  杂化碳原子<sup>[14]</sup>。由图 7(c)中可以看出,N 1s 图谱中显示出 3 种不同的氮,分别为  $sp^2$  杂化的芳香氮(C=N—C, 398.6 eV)、叔氮(N—(C)<sub>3</sub>、C—N(—H)—C, 400.4 eV),以及由于荷电效应或位于杂环或氨基中的正电荷产生的弱峰(404.4 eV)<sup>[15]</sup>。由图 7(d)中可以看出,出现 Ag 3d<sub>3/2</sub> 和 Ag 3d<sub>5/2</sub> 两个峰,每个峰又可分为 2 个峰。位于 367.8 eV 和 373.8 eV 的峰归属于  $Ag_3PO_4$  中  $Ag^+$ ,而处于 367.8 eV 和 373.8 eV 的峰来源于 Ag NPs<sup>[6]</sup>。

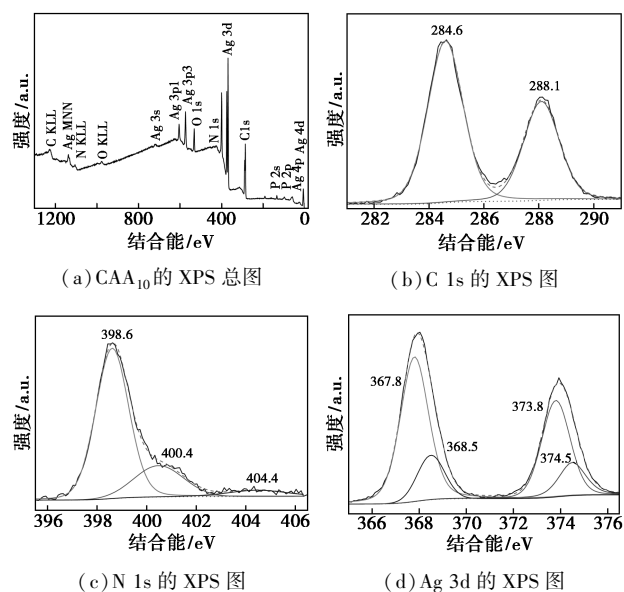


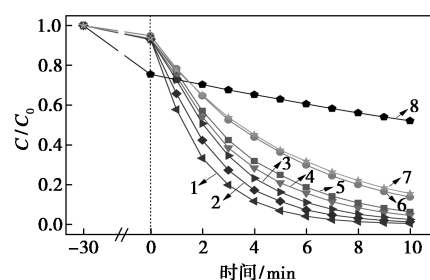
图 7 CAA<sub>10</sub>的 XPS 图

## 2.2 光催化性能

### 2.2.1 光催化降解水中 MB

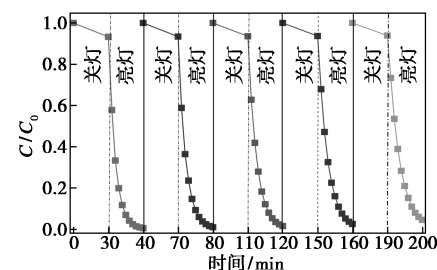
室温下样品在模拟太阳下光催化降解 MB 的结果如图 8 和表 1 所示。由图 8(a)可知,样品对 MB 的吸附能力大小为  $g-C_3N_4 > CAA > Ag/Ag_3PO_4$ 。 $g-C_3N_4$  较大的比表面积和离域  $\pi$  共轭结构可以增强 MB 的吸附。在光照 10 min 时,99.49%的 MB 在 CAA<sub>10</sub>上得到降解,高于纯  $g-C_3N_4$ (47.88%)和  $Ag/$

$Ag_3PO_4$ (86.24%)。通过拟一级反应动力学方程  $-\ln(C/C_0) = kt$  对实验数据进行拟合[其中  $C_0'$  为吸附平衡后 MB 的浓度,  $t$  为时间(min),  $k$  为动力学常数( $min^{-1}$ )],  $k$  值如表 1 所示。由表 1 中可以看出,CAA<sub>10</sub>展现出最好的光催化降解效果,其  $k$  为  $0.5236 min^{-1}$ ,分别是纯  $g-C_3N_4$ ( $0.0373 min^{-1}$ )和  $Ag/Ag_3PO_4$ ( $0.1937 min^{-1}$ )的 14.04 倍和 2.70 倍。并且随着制备 CAA 时还原时间的延长,其对 MB 的降解率先增后减。因为随着光照还原时间的延长,产生的 Ag NPs 的数量和密度会增加,当 Ag NPs 超载时,会遮蔽光吸收和占据活性位点,导致光催化活性下降。此外,研究发现物理混合样 C-AA<sub>10</sub>的光催化活性( $0.1795 min^{-1}$ )明显低于 CAA<sub>10</sub>( $0.5236 min^{-1}$ ),这是因为采用沉淀-光照还原法制备的 CAA<sub>10</sub>各组分间接接触紧密形成了特殊结构。CAA<sub>10</sub>的循环稳定性如图 8(b)所示。由图 8(b)中可以看出,经过 5 次循环运行,仍有 95.55%的 MB 在 10 min 内降解,说明 CAA<sub>10</sub>的稳定性较好。其原因是不可溶的柔性  $g-C_3N_4$  包裹在  $Ag/Ag_3PO_4$  表面减少了溶解性,形成的特殊结构使得  $Ag_3PO_4$  表面多余的光生电子被



1—CAA<sub>10</sub>; 2—CAA<sub>5</sub>; 3—CAA<sub>15</sub>; 4—CAA<sub>2</sub>; 5—CAA<sub>20</sub>;  
6— $Ag/Ag_3PO_4$ ; 7—C-AA<sub>10</sub>; 8— $g-C_3N_4$

(a) MB 浓度变化曲线



(b) CAA<sub>10</sub>的循环稳定性

图 8 样品在模拟太阳下光催化降解 MB 的性能

表 1 样品在模拟太阳下光催化降解 MB 的动力学常数

样品	$g-C_3N_4$	CAA <sub>2</sub>	CAA <sub>5</sub>	CAA <sub>10</sub>
$k/min^{-1}$	0.0373	0.3065	0.4312	0.5236
样品	CAA <sub>15</sub>	CAA <sub>20</sub>	$Ag/Ag_3PO_4$	C-AA <sub>10</sub>
$k/min^{-1}$	0.3703	0.2737	0.1937	0.1795

及时转移或消耗而减少了光腐蚀。

### 2.2.2 光催化清除气相中 NO<sub>x</sub>

样品光催化清除 NO<sub>x</sub> 的性能结果如图 9 和表 2 所示。由图 9(a) 和图 9(b) 中可以看出,在反应最初 1 min NO 的转化率和 NO<sub>2</sub> 生成率迅速增加,随后达到动态平衡。由表 2 可知,CAA<sub>10</sub> 的 NO 转化率和 NO<sub>x</sub> 清除率 (83.14%、63.11%) 最优,高于纯 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (29.72%、20.53%) 和 Ag/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (42.24%、29.05%),同时也明显高于 C-AA<sub>10</sub> (41.24%、28.88%),这与样品光催化降解 MB 的结果基本一致。以拟一级动力学方程  $[-\ln(C_{NO}/C_{NO0}) = kt]$  对样品在最初 1 min 内光催化转化 NO 的实验数据进行拟合,各样品表观动力学常数  $k$  如表 2 所示。由表 2 中可以看出,表观动力学常数的大小为 CAA<sub>10</sub> > CAA<sub>5</sub> > CAA<sub>15</sub> > CAA<sub>2</sub> > CAA<sub>20</sub> > Ag/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> > C-AA<sub>10</sub> > g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>。最优的 CAA<sub>10</sub> 的  $k$  值 (1.689 9 min<sup>-1</sup>) 分别

表 2 样品在模拟太阳下光催化清除 NO<sub>x</sub> 和氧化 NO 的动力学常数

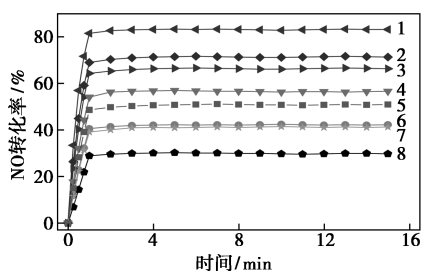
样品	NO 转化率/%	NO <sub>x</sub> 清除率/%	k/min <sup>-1</sup>
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	29.72	20.53	0.3430
CAA <sub>2</sub>	56.59	40.90	0.7785
CAA <sub>5</sub>	71.29	53.09	1.1707
CAA <sub>10</sub>	83.14	63.11	1.6899
CAA <sub>15</sub>	66.28	48.91	1.0283
CAA <sub>20</sub>	50.92	36.23	0.6659
Ag/Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	42.24	29.05	0.5214
C-AA <sub>10</sub>	41.24	28.88	0.4980

是 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (0.343 0 min<sup>-1</sup>) 和 Ag/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (0.521 4 min<sup>-1</sup>) 的 4.93 和 3.24 倍。由图 9(c) 中可以看出,经过 5 次循环,CAA<sub>10</sub> 上 NO 转化率和 NO<sub>x</sub> 清除率分别为 82.30% 和 62.60%,表明 CAA<sub>10</sub> 在固气界面光催化过程中的稳定性较好,且比固液催化体系更稳定<sup>[16]</sup>。

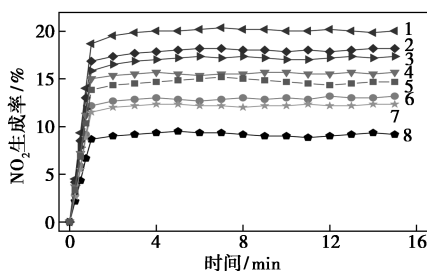
### 2.3 光催化增强机理分析

#### 2.3.1 PL 光谱分析

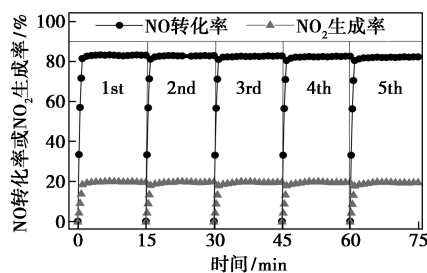
样品的 PL 光谱图如图 10 所示。由图 10 中可以看出,g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 在 440 nm 附近表现出很强的发射峰,而 CAA 和 Ag/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 的 PL 发射峰强度低很多,说明其复合结构使光生载流子的复合受到很大的抑制。虽然 CAA<sub>10</sub> 的发射强度比 Ag/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 高 (因为 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 比 Ag/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 的 PL 发射强度强很多),但比 C-AA<sub>10</sub> 低很多,说明 CAA 样品形成了 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、Ag 和 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 紧密接触的特殊结构,抑制了光生载流子的复合。



1—CAA<sub>10</sub>; 2—CAA<sub>5</sub>; 3—CAA<sub>15</sub>; 4—CAA<sub>2</sub>; 5—CAA<sub>20</sub>;  
6—Ag/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; 7—C-AA<sub>10</sub>; 8—g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>  
(a) NO 转化率

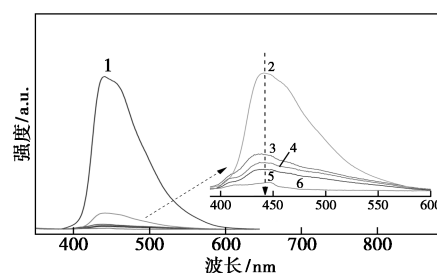


1—CAA<sub>10</sub>; 2—CAA<sub>5</sub>; 3—CAA<sub>15</sub>; 4—CAA<sub>2</sub>; 5—CAA<sub>20</sub>;  
6—Ag/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; 7—C-AA<sub>10</sub>; 8—g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>  
(b) NO<sub>2</sub> 生成率



(c) CAA<sub>10</sub> 的循环稳定性

图 9 样品在模拟太阳下光催化清除 NO<sub>x</sub> 的性能



1—g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>; 2—C-AA<sub>10</sub>; 3—CAA<sub>20</sub>; 4—CAA<sub>2</sub>;  
5—CAA<sub>10</sub>; 6—Ag/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

图 10 样品的 PL 光谱图

#### 2.3.2 活性物种捕获实验分析

添加活性物种捕获剂 [ 异丙醇 (IPA, ·OH 捕获剂)、对苯醌 (BQ, ·O<sub>2</sub><sup>-</sup> 捕获剂) 或三乙醇胺 (TEOA, h<sup>+</sup> 捕获剂) ] 来考察在 CAA<sub>10</sub> 光催化过程中活性基团,样品采用不同捕获剂的动力学常数如表 3 所示。

由表 3 中可以看出,对于  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ,  $\cdot\text{O}_2^-$  是主要活性物种,而  $h^+$  是次要活性物种。对于  $\text{Ag}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ ,  $h^+$  是主要活性物种,而  $\cdot\text{O}_2^-$  是次要活性物种 ( $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  产生的  $e^-$  可以转移至具有电子存储能力的 Ag NPs 上,进而和  $\text{O}_2$  反应形成  $\cdot\text{O}_2^-$ )<sup>[10]</sup>。在  $\text{CAA}_{10}$  光催化剂中,光催化降解 MB 速率的大小顺序为  $\text{TEOA} (h^+) < \text{BQ} (\cdot\text{O}_2^-) < \text{IPA} (\cdot\text{OH})$ , 而且  $\cdot\text{O}_2^-$  在  $\text{CAA}_{10}$  中的作用比在  $\text{Ag}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$  中更大。

表 3 样品采用不同捕获剂的动力学常数

样品	$k/\text{min}^{-1}$			
	无捕获剂	IPA	BQ	TEOA
$g\text{-C}_3\text{N}_4$	0.0373	0.0400	0.0070	0.0225
$\text{Ag}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$	0.1937	0.1843	0.1141	0.0206
C-AA <sub>10</sub>	0.5236	0.4360	0.1053	0.0430

### 2.3.3 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 的光催化增强机理

$g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$  增强的光催化性能可归因于:Z 型结构和 LSPR 效应抑制光生载流子的复合、拓宽光响应范围和增强光吸收强度以及电子能量、同时减少光腐蚀和溶解性导致稳定性提高。在 CAA 中,  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  和  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  间的银簇  $\text{Ag}^0$ , 利用其电子存储能力充当电荷转移桥梁,使  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  导带的  $e^-$  和  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  价带的  $h^+$  复合,既保留了  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  价带的高氧化性  $h^+$  和  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  价带上高还原性  $e^-$ , 又将  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  多余  $e^-$  及时转移而减少了光腐蚀。 $g\text{-C}_3\text{N}_4$  和  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  表面 Ag NPs 可以吸收光能产生 LSPR 效应来同步增加  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  和  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  的光吸收强度,并在 LSPR 的强局域电场下激发  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  和  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  产生更多的光生  $e^-$  和  $h^+$ , 同时  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  和  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  上产生的光生  $e^-$  也可以利用肖特基异质结转移至 Ag NPs 上,进一步降低光生载流子的复合速率,减少光腐蚀<sup>[17]</sup>。CAA 的光催化增强机理如图 11 所示。

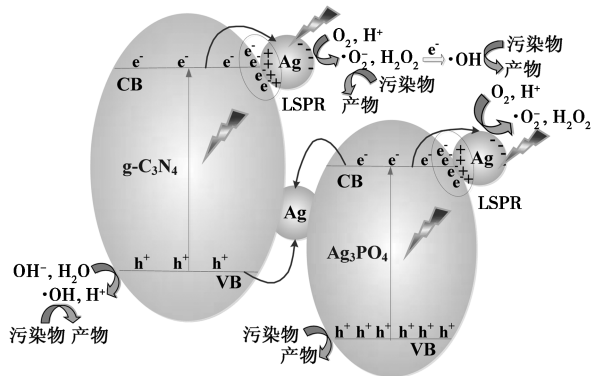


图 11  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$  复合材料的光催化增强机理

## 3 结论

通过煅烧-沉积-光照还原法制备了  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$  复合材料。结果表明,Z 机制耦合 Ag NPs 的 LSPR 效应使 CAA 的光利用率高、光生载流子复合率低,其在模拟太阳光下降解 MB 和清除  $\text{NO}_x$  的活性和稳定性好,其中 Ag NPs 作为 Z 机制的桥梁和发挥 LSPR 效应方面承担了关键性作用。最优的  $\text{CAA}_{10}$  在 10 min 内能降解 99.49% 的 MB,其反应动力学常数分别是纯  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  和  $\text{Ag}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$  的 14.04 倍和 2.70 倍; $\text{CAA}_{10}$  对  $\text{NO}_x$  的清除率为 63.11%,其转化 NO 的  $k$  值分别是  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  和  $\text{Ag}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$  的 4.93 和 3.24 倍。 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$  有望成为一种有前途的废水处理和空气净化光催化剂,Z 机制耦合金属 LSPR 效应为复合光催化剂的发展提供一个新的视角。

## 参考文献

- [1] 李锋锋,蔡永丰,张明熹,等.磷酸银光催化性能提升与增强机制的研究进展[J].化工学报,2017,68(11):4005-4015.
- [2] Wang Y, Tan G, Liu T, et al. Photocatalytic properties of the  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\{010\}$  facets  $\text{BiVO}_4$  interface Z-Scheme photocatalysts induced by  $\text{BiVO}_4$  surface heterojunction[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 234(10):37-49.
- [3] Yang X, Tang H, Xu J, et al. Silver phosphate/graphitic carbon nitride as an efficient photocatalytic tandem system for oxygen evolution[J]. Chem Sus Chem, 2015, 8(8):1350-1358.
- [4] Liang C, Zhang L, Guo H, et al. Photo-removal of 2,2',4,4'-tetrabromodiphenyl ether in liquid medium by reduced graphene oxide bridged artificial Z-scheme system of  $\text{Ag}@ \text{Ag}_3\text{PO}_4/g\text{-C}_3\text{N}_4$  [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 361(4):373-386.
- [5] Miao X, Yue X, Ji Z, et al. Nitrogen-doped carbon dots decorated on  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$  photocatalyst with improved visible light photocatalytic activity and mechanism insight[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 227(7):459-469.
- [6] Wan J, Liu E, Fan J, et al. In-situ synthesis of plasmonic  $\text{Ag}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$  tetrahedron with exposed  $\{111\}$  facets for high visible-light photocatalytic activity and stability [J]. Ceramics International, 2015, 41(5):6933-6940.
- [7] Tang C, Liu E, Fan J, et al. A graphitic- $\text{C}_3\text{N}_4$ -hybridized  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  tetrahedron with reactive  $\{111\}$  facets to enhance the visible-light photocatalytic activity[J]. RSC Advances, 2015, 5(112):91979-91987.
- [8] Pan H, Li X, Zhuang Z, et al.  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2\text{-HNb}_3\text{O}_8$  composites with enhanced photocatalytic activities for rhodamine B degradation under visible light[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2011, 345(1-2):90-95.

(下转第 154 页)

择性随异丁烯体积分数的增加基本不变, 50℃ 下 TMP 选择性随异丁烯体积分数的增加(0~1.0) 略降(16.18%~15.71%); 不同温度下副产物 DMH 平衡选择性随异丁烯体积分数的变化基本不变; -10、20℃ 下 MH 平衡选择性随异丁烯体积分数的变化基本维持不变, 50℃ 下 MH 平衡选择性随异丁烯体积分数的增加(0~1.0) 略升(66.52%~66.92%)。

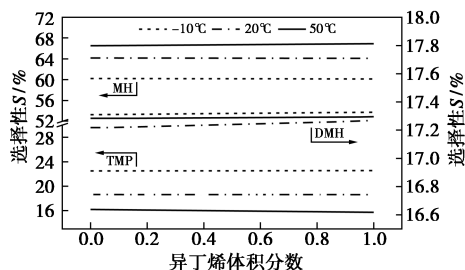


图 5 烷基化反应  $S-X$  关系

低温时, 目的产物 TMP、副产物 DMH、MH 的平衡选择性随  $C_4$  组成中异丁烯的变化基本不变; 高温时, 目的产物 TMP 平衡选择性随异丁烯体积分数的增加而降低, 而副产物 MH 平衡选择性随异丁烯体积分数的增加而增大。故在较高温度下, 更应关注  $C_4$  组成中异丁烯体积分数的变化对烷基化反应目的产品产率的影响。

#### 4 结论

(1)  $C_4$  烯烃液相烷基化反应放热量随温度的升高而增加, 异丁烯体积分数的增加利于烷基化反应温度的控制。

(2) -10~50℃ 范围内,  $C_4$  烯烃烷基化反应为不可逆反应, 平衡转化率很大; 不同烯烃的烷基化平衡

转化率受温度影响变化不同, 异丁烯平衡转化率随温度升高降低的幅度最大, 适当降低并维持反应温度, 促进主反应并抑制副反应的发生, 通过提高目的产物的选择性以实现  $C_4$  原料的高效烷基化。

(3) 较低的反应温度有利于烷基化目的产物反应选择性的提高, 高温下  $C_4$  中异丁烯体积分数增加对烷基化产品产率的影响强于低温下对烷基化产品产率的影响。有效控制并维持较低反应温度是适应异丁烯体积分数上升的  $C_4$  资源高效烷基化的基础。

#### 参考文献

- [1] 国家标准局信息分类编码研究所. GB 17930—2016 车用汽油 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2016: 1-10.
- [2] 狄英杰. 烷基化生产工艺与技术 [M]. 北京: 中国石化出版社, 1993: 9.
- [3] 金玉, 李东, 李吉春, 等.  $C_4$  馏分工业应用技术研究进展 [J]. 石化技术与应用, 2007(2): 176-180.
- [4] 赵燕, 王景政, 李琰, 等. 国内  $C_4$  烃叠合-加氢工艺制异辛烷技术进展及应用前景分析 [J]. 化工进展, 2019, 38(12): 5314-5322.
- [5] 李玉新. 液相与气相碳四烷基化反应热力学的异同 [J]. 石油学报(石油加工), 2017, 33(2): 364-370.
- [6] 史一. 硫酸法异丁烷/丁烯烷基化反应研究 [D]. 上海: 华东理工大学, 2012.
- [7] Carl L. Yaws. Chemical properties handbook [M]. New York: McGRAW-Hill Book Co. 1999: 37-70.
- [8] 何奕工, 满征. 异丁烷与丁烯烷基化反应的热力学分析 [J]. 燃料化学学报, 2006(5): 591-594.
- [9] 董明会, 宗保宁. SINOALKY 硫酸法烷基化工艺技术及其工业应用 [J]. 石油炼制与化工, 2019, 50(5): 29-32.
- [10] Gail Robertson Walker. Alkylation of 1-butene with isobutane using EMT and Y zeolites [D]. Canada: University of Waterloo, 2000. ■
- [11] Cui C, Wang Y, Liang D, et al. Photo-assisted synthesis of  $Ag_3PO_4$ /reduced graphene oxide/Ag heterostructure photocatalyst with enhanced photocatalytic activity and stability under visible light [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2014, 158(10): 150-160.
- [12] Liu Y, Fang L, Lu H, et al. Highly efficient and stable  $Ag/Ag_3PO_4$  plasmonic photocatalyst in visible light [J]. Catalysis Communications, 2012, 17(1): 200-204.
- [13] 付孝锦, 张丽, 胡玉婷, 等.  $SmVO_4/g-C_3N_4$  异质结复合物对罗丹明 B 光催化性能研究 [J]. 现代化工, 2019, 39(01): 138-143.
- [14] Zhou L, Zhang W, Chen L, et al. Z-scheme mechanism of photogenerated carriers for hybrid photocatalyst  $Ag_3PO_4/g-C_3N_4$  in degradation of sulfamethoxazole [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2017, 487(2): 410-417.
- [15] Zhu M, Chen P, Liu M. Visible-light-driven  $Ag/Ag_3PO_4$ -based plasmonic photocatalysts: Enhanced photocatalytic performance by hybridization with graphene oxide [J]. Chinese Science Bulletin, 2013, 58(1): 84-91.
- [16] Tian L, Xian X, Cui X, et al. Fabrication of modified  $g-C_3N_4$  nanorod/ $Ag_3PO_4$  nanocomposites for solar-driven photocatalytic oxygen evolution from water splitting [J]. Applied Surface Science, 2018, 430(2): 301-308.
- [17] Yang S, Gong Y, Zhang J, et al. Exfoliated graphitic carbon nitride nanosheets as efficient catalysts for hydrogen evolution under visible light [J]. Advanced Materials, 2013, 25(17): 2452-2456.
- [18] Shen Y, Zhu Z, Wang X, et al. Synthesis of Z-scheme  $g-C_3N_4/Ag/Ag_3PO_4$  composite for enhanced photocatalytic degradation of phenol and selective oxidation of gaseous isopropanol [J]. Materials Research Bulletin, 2018, 107(11): 407-415.
- [19] Wang Y, Liu J, Wang Y, et al. Regeneration of novel visible-light-driven  $Ag/Ag_3PO_4@C_3N_4$  hybrid materials and their high photocatalytic stability [J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2014, 25(9): 330-336. ■

(上接第 149 页)