

高效磷酸银/碳球复合光催化剂的制备及可见光催化性能研究

樊苗苗^{1,2}, 樊国栋^{2*}, 田海莹²

(1. 陕西神渭煤炭管道运输有限责任公司, 陕西 渭南 714000;
2. 陕西科技大学化学与化工学院, 陕西 西安 710021)

摘要: 采用水热法制备了前驱体碳球 (CSs), 将磷酸银 (Ag_3PO_4) 与 CSs 共沉淀复合制备了系列 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{CSs}-x\%$ (x 为 0~0.8) 复合光催化剂。通过 XRD、FE-SEM、FT-IR、UV-Vis DRS 和 XPS 等对所制备的光催化剂进行表征。结果表明, Ag_3PO_4 有效地包覆在 CSs 表面, Ag_3PO_4 的晶体结构不受影响。CSs 的引入增强了 Ag_3PO_4 对可见光的吸收, 增大了 Ag_3PO_4 和污染物的接触面积。复合光催化剂 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{CSs}-x\%$ 比 Ag_3PO_4 具有更高的活性, 当 $m(\text{CSs}):m(\text{Ag}_3\text{PO}_4)=0.6:100$ 时, 所得的 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{CSs}-0.6\%$ 光催化效果最佳, 光照 60 min 时对苯酚的降解率可以达到 99.4%。空穴 (h^+) 和超氧自由基 ($\cdot\text{O}_2^-$) 为降解反应的主要活性物种, 并且光催化剂循环使用 3 次仍具有较高的光催化活性。

关键词: 碳球; 磷酸银; 苯酚; 可见光催化

中图分类号: O649

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2024)07-0205-07

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.07.036

Preparation of $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{CSs}$ composite photocatalyst and study on its photocatalytic performance under visible light

FAN Miao-miao^{1,2}, FAN Guo-dong^{2*}, TIAN Hai-ying²

(1. Shaanxi Shen-Wei Coal Pipeline Transportation Co., Ltd., Weinan 714000, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{CSs}-x\%$ ($x=0-0.8$, mass fraction), a series of photocatalysts, are synthesized through the coprecipitation of silver phosphate with carbon spheres (CSs) that are prepared by a hydrothermal method. The samples are characterized via X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), ultraviolet-visible diffuse reflectance spectroscopy (UV-Vis DRS) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). It is indicated that Ag_3PO_4 has effectively been coated on the surface of CSs, and the crystal structure of Ag_3PO_4 has not been affected. Moreover, the addition of CSs enhances the absorption of Ag_3PO_4 to visible light and expands the contact surface area of Ag_3PO_4 with contaminants. Photocatalytic experiments show that $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{CSs}-x\%$ ($x=0.2-0.8$) have higher photocatalytic activity than Ag_3PO_4 . $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{CSs}-0.6\%$ has the best photo-degradation performance when $m(\text{CSs}):m(\text{Ag}_3\text{PO}_4)=0.6:100$. The degradation efficiency of phenol over $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{CSs}-0.6\%$ can reach 99.4% after 60 min of light exposure. Holes (h^+) and superoxide radical ($\cdot\text{O}_2^-$) are the main active species. Meanwhile, good photocatalytic activity has been retained after the catalyst has experienced for three degradation cycles.

Key words: carbon spheres; silver phosphate; phenol; visible photocatalysis

近年来,可见光驱动半导体光催化剂的研究成为了环境领域的研究热点^[1-3]。银基化合物如 AgX (X 为 Cl、Br 和 I)^[4]、 Ag_2O ^[5]、 Ag_2CO_3 ^[6]、 Ag_3PO_4 ^[7]、 Ag_3VO_4 ^[8] 等具有较窄的禁带宽度和良好的可见光响应特性,在可见光下可以被有效地激发,显示出优异的光催化氧化性能,从而被广泛研究。 Ag_3PO_4 的直接带隙为 2.43 eV,间接带隙为 2.36 eV,量子效率高达 90%^[9],并表现出极强的光催化氧化能力,能够有效降解有机污染物。然而, Ag_3PO_4 的光稳定性不高,容易光腐蚀产生 Ag 单质影响其光催化性能^[10]。为了解决这一问题,需要通过一定的手段对

Ag_3PO_4 进行改性,如设计和合成特殊的形貌和结构、复合其他半导体、构造异质结、掺杂离子、负载到其他载体上等^[11]。

碳质材料如石墨烯 (GR)、类石墨相氮化碳 ($g\text{-C}_3\text{N}_4$)、碳纳米管 (CNT)、碳量子点 (CQDs)、碳球 (CSs) 等由于成本低、化学稳定性良好和导电性良好等优点而被广泛应用。石墨烯 (GR) 是具有二维晶体结构的单原子层的碳同位素结构,由 SP^2 杂化碳的共轭结构组成,具有优良的导电性、良好的表面吸附性和物理和化学稳定性,是一种理想的负载纳米光催化剂的载体材料。Yang 等^[12-13] 采用水热

收稿日期: 2023-10-16; 修回日期: 2024-05-10

作者简介: 樊苗苗 (1993-), 女, 硕士生, 主要从事水处理过程中催化剂的研究与应用, fanmiaomiao0714@163.com; 樊国栋 (1964-), 男, 硕士, 教授, 主要研究方向为光致发光材料、光催化材料, 通讯联系人, fangd@sust.edu.cn。

法和静电驱动装配法制备 $\text{Ag}_3\text{PO}_4\text{-GR}$ 和 $\text{TiO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{GR}$ 三元复合材料,该光催化剂具有良好的稳定性并能高效降解有机污染物。Kumar 等^[14] 采用沉淀法合成了 $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-Ag}_3\text{PO}_4$ 复合光催化剂, $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-Ag}_3\text{PO}_4$ ($g\text{-C}_3\text{N}_4$ 质量分数为 25%) 对甲基橙(MO)的光催化降解效率最佳,分别是纯 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 Ag_3PO_4 的 5 倍和 3.5 倍。复合光催化剂性能的提高主要表现在光生载流子的电荷分离效率高和比表面积较高等方面。碳纳米管(CNT)是将石墨烯片(六角形结构)卷成圆柱形,具有良好的化学稳定性、管状结构、吸附性、电学和光学性能^[15]。Xu 等^[16] 采用两步法成功地合成了 CNT 负载量为 0.05%~0.5%的 $\text{CNT}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 异质结复合材料。该复合材料降解 Rh B 的光催化活性高于纯 Ag_3PO_4 , 且活性与 CNT 质量分数密切相关。CQDs 具有丰富的光物理和化学性质,如光诱导电子转移、上转换光致发光(PL)和氧化还原能力^[17]。Zhang 等^[18] 制备了 $\text{CQDs}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 和 $\text{CQDs}/\text{Ag}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 光催化剂,2 种复合材料在可见光下对甲基橙(MO)的降解表现出较强的光催化活性和结构稳定性,这与可见光吸收能力的增强、与 Ag 之间强烈的表面等离子体共振和 CQDs 的优异性能有关。

碳球(CSs)作为碳质材料的一种,可采用葡萄糖水热法进行合成。CSs 具有优良的导电性能、良好的化学稳定性以及较高的比表面积使其作为复合材料用于光催化领域。在光催化过程中,CSs 可以作为优良的电子受体和电子转移材料阻止光生电子和空穴的复合,从而增强半导体的光催化性能^[19]。DOU 等^[20] 在 CSs 表面负载四氧化三钴(Co_3O_4),对甲基橙的降解率高达 99%。Omar A. Al-Hartomy 等^[21] 将 Ag 掺杂 TiO_2 负载于 Pt-CSs 表面形成复合材料用于降解亚甲基蓝和 2-氯苯酚,光催化效果良好。因此将性能稳定的 CSs 与 Ag_3PO_4 复合,利用 CSs 优良的吸附性能和导电性能,发挥二者的协同效应,提高催化剂的活性与稳定性。因此,笔者采用水热法制备前驱体 CSs,再通过共沉淀法将 Ag_3PO_4 与 CSs 复合制备 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{CSs}$ 复合光催化剂。研究了其结构、光学性能、反应机理及可见光照射下对苯酚的光催化降解能力。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

主要试剂:葡萄糖($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$),天津市科密欧化学试剂有限公司生产;硝酸银(AgNO_3),上海精

细化工材料研究所生产;磷酸氢二钠(Na_2HPO_4),成都市科龙化工试剂厂生产;无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$),山西同杰化学试剂有限公司生产;苯酚($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$),天津市福晨化学试剂厂生产。以上试剂均为分析纯,实验用水为去离子水。

主要仪器: Rigaku D/Max-3c 型 X 射线衍射仪(XRD),日本理学公司生产; S-4800 型场发射扫描电子显微镜(FE-SEM),日本日立公司生产; Vector 22 型傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR),德国布鲁克公司生产; DR-5000 型紫外-可见分光光度计(UV-Vis DRS),美国哈希公司生产; AXIS Supra 型 X 射线光电子能谱(XPS),岛津 Kratos 公司生产; GHX-II 型光化学反应仪,光源为 500 W 氙灯,上海嘉鹏科技有限公司生产; Cary 5000 型紫外-可见-近红外分光光度计,美国安捷伦公司生产。

1.2 复合光催化剂的制备

(1)碳球的制备:采用水热法制备 CSs。将 5 g 葡萄糖溶于 50 mL 去离子水中,搅拌 30 min 使其充分溶解,超声 10 min。将其转移至聚四氟乙烯反应釜中,水热温度 180°C 反应 10 h。冷却至室温后过滤,用去离子水洗涤至滤液无色,再用无水乙醇洗涤数次。 80°C 干燥 12 h 得黑色粉末样品,备用。

(2)磷酸银/碳球复合催化剂的制备:采用共沉淀法制备 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{CSs}$ 复合催化剂。取一定量制备的 CSs,加入去离子水超声 30 min,再加入 20 mL 0.1 mol/L 的 Na_2HPO_4 搅拌 30 min,然后逐滴加入 20 mL 0.3 mol/L 的 AgNO_3 。反应体系继续搅拌 1 h 并静置 6 h 后过滤,用去离子水洗涤至滤液无色,再用无水乙醇洗涤数次, 60°C 干燥 12 h。以上实验在避光条件下进行。控制 CSs 用量,分别制取 $m(\text{CSs}) : m(\text{Ag}_3\text{PO}_4)$ 为 0%、0.2%、0.4%、0.6%、0.8% 的样品,并分别标记为 Ag_3PO_4 、 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{CSs}-0.2\%$ 、 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{CSs}-0.4\%$ 、 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{CSs}-0.6\%$ 和 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{CSs}-0.8\%$ 。

1.3 催化剂表征

利用 XRD 表征催化剂的晶体结构, Cu 靶 $\text{K}\alpha$ 射线, $\lambda = 1.5148 \text{ \AA}$, 电压为 40 kV, 测量角度 2θ 为 $10^\circ \sim 70^\circ$; 利用 FE-SEM 观察样品的形貌、颗粒大小, 测试时样品经超声波分散处理, 测试条件为: 加速电压为 3.0 kV, 电流为 10 μA ; 利用 FT-IR 对催化剂进行分析, 采用 KBr 压片, 室温条件测试, 波数范围 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$; 利用 UV-Vis DRS 对催化剂进行紫外-可见漫反射光谱分析, 测量范围 $200 \sim 800 \text{ nm}$; 利用 XPS 对元素价态进行分析, 使用单色 Al $\text{K}\alpha$

靶,功率12 W(15 kV×8 mA),掠射角为90°,用碳的标准结合能284.6 eV校正所有谱线的结合能;利用紫外-可见-近红外分光光度计测定苯酚浓度。

1.4 催化剂性能评价

采用自制的10 mg/L苯酚溶液模拟废水,采用4-氨基安替吡啉分光光度法测定苯酚降解后的质量浓度,在510 nm波长下测定其吸光度,再通过标准曲线得出苯酚质量浓度。取30 mg制备的光催化剂分散于30 mL的苯酚溶液中。在光催化反应仪中避光搅拌0.5 h使其达到吸附-脱附平衡,取3 mL溶液离心分离,准确移取一定量上清液,加入定量4-氨基安替吡啉显色后测定初始吸光度 A_0 并换算为苯酚的初始质量浓度 C_0 ,然后打开光源(500 W氙灯)进行光催化降解并开始计时,每隔10 min取1次样,离心分离后取定量上清液显色后测定其 A_t 并换算为苯酚的质量浓度 C_t 。苯酚降解率 $\eta\%$ 的计算式为:

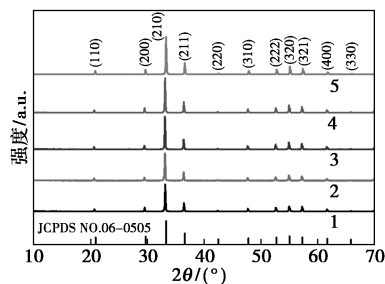
$$\eta\% = [(C_0 - C_t)/C_0] \times 100\% \quad (1)$$

式中: C_0 为降解前苯酚的初始质量浓度,mg/L; C_t 为降解时间 t 时苯酚的质量浓度,mg/L。

2 结果与讨论

2.1 X射线衍射分析

纯 Ag_3PO_4 与不同质量分数碳球复合 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{CSs}-x\%$ 样品的XRD图谱如图1所示。从图1中可以看出, $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{CSs}-x\%$ 样品衍射峰的峰位与纯 Ag_3PO_4 的PDF标准卡片(JCPDS NO.06-0505)的衍射峰完全一致,由此可确定复合材料中 Ag_3PO_4 的主晶相为立方晶相。图中显示的衍射峰都比较尖锐,半高宽比较窄,可以判断所制备的样品具有较高的结晶度,没有出现其他衍射峰,说明CSs的引入并未影响 Ag_3PO_4 的晶体结构,峰强度增加,证明



1— Ag_3PO_4 ; 2— $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{CSs}-0.2\%$; 3— $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{CSs}-0.4\%$;
4— $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{CSs}-0.6\%$; 5— $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{CSs}-0.8\%$

图1 Ag_3PO_4 与 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{CSs}-x\%$ 样品的XRD图谱

CSs的引入有利于 Ag_3PO_4 结晶度的提高,从而增强其光催化活性^[22]。

2.2 样品的形貌分析

样品的SEM图如图2所示。从图2(a)中可以看出,沉淀法制备的 Ag_3PO_4 表面光滑、颗粒大小不均一,颗粒直径约为50~250 nm。从图2(b)中可以看出,采用水热法制备的CSs分散均匀、大小均一,颗粒直径约为1 μm,CSs表面光滑。从图2(c)中可以看出,大颗粒的是CSs,小颗粒的是 Ag_3PO_4 。与纯 Ag_3PO_4 相比,加入CSs后复合物中的 Ag_3PO_4 粒径变小、颗粒尺寸更加均一,CSs的粒径约为 Ag_3PO_4 的10倍,CSs表面和周围存在大量 Ag_3PO_4 小颗粒。 Ag_3PO_4 沉积在CSs表面并使CSs表面变得粗糙,表面粗糙度的增加可以有效提高催化剂对有机污染物的吸附能力。上述形貌形成的原因是纯 Ag_3PO_4 表面能较大,其颗粒容易团聚,因而会形成不规则大小的颗粒,当复合引入多孔的比表面积较大、表面能较小的亲水性CSs时, Ag_3PO_4 能分散均匀并吸附在CSs表面,使复合催化剂具备了更多的反应活性位点,这样可有效加快光催化降解的反应速率。

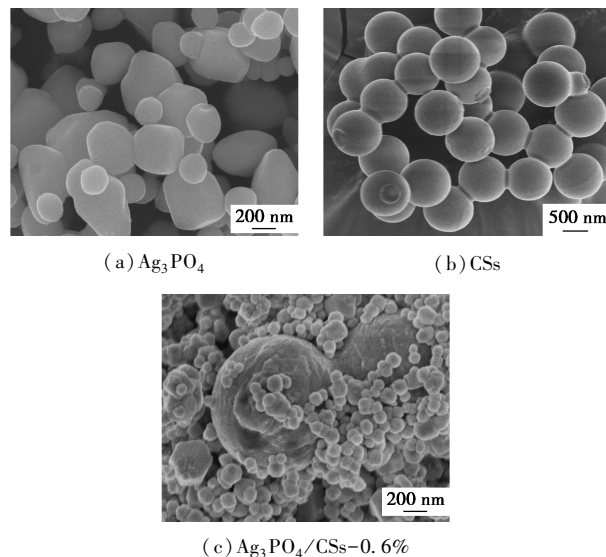
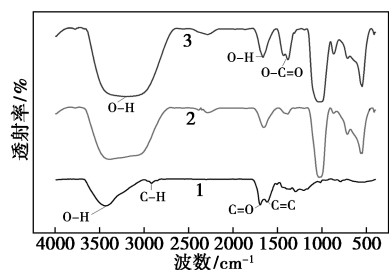


图2 样品的SEM图

2.3 FT-IR分析

Ag_3PO_4 和CSs复合前后的FT-IR光谱图如图3所示。从图3中可以看出,CSs在 3427 cm^{-1} 处的吸收峰对应O—H的伸缩振动,证明CSs表面含有大量的O—H^[23]。 2921 cm^{-1} 处的吸收峰对应C—H的伸缩振动, 1695 cm^{-1} 和 1630 cm^{-1} 处的吸收峰分别对应C=O的伸缩振动和C=C的伸缩振动^[24]。 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{CSs}-0.6\%$ 在 1650 cm^{-1} 处的尖峰和 $3000\sim$

3 500 cm^{-1} 出现的宽吸收峰为吸附水的 O—H 键弯曲振动和伸缩振动引起的, 559、1 018 cm^{-1} 处的吸收峰为 PO_4^{3-} 的伸缩振动峰, 与文献[25]中的报道一致。1 421 cm^{-1} 处出现的 COO—不对称伸缩振动峰变强, 说明 COO—与 Ag_3PO_4 之间存在着强的相互作用力^[26]。

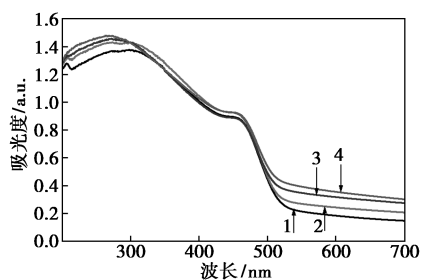


1—CSs; 2— Ag_3PO_4 ; 3— $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{CSs}-0.6\%$

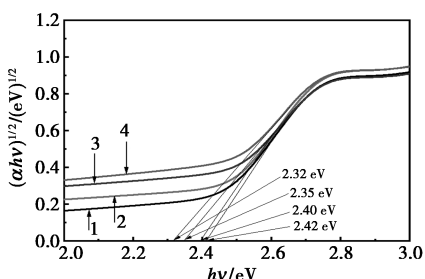
图 3 CSs、 Ag_3PO_4 和 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{CSs}-0.6\%$ 的红外吸收光谱图

2.4 紫外-可见漫反射光谱分析

Ag_3PO_4 和 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{CSs}-x\%$ 的紫外-可见漫反射光谱 (UV-Vis-DRS) 图如图 4(a) 所示。从图 4(a) 中可以看出, 样品在可见光区 (200~800 nm) 均有明显吸收, 说明实验产物均有较好的光响应特性。在 200~800 nm 范围内所有 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{CSs}-x\%$ 样品的



(a) Ag_3PO_4 和 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{CSs}-x\%$ 的紫外-可见漫反射光谱



(b) Kubelka-Munk 方程与光能变化的关系

1— Ag_3PO_4 ; 2— $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{CSs}-0.4\%$; 3— $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{CSs}-0.6\%$; 4— $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{CSs}-0.8\%$

图 4 Ag_3PO_4 和 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{CSs}-x\%$ 的紫外-可见漫反射光谱和 Kubelka-Munk 方程与光能变化的关系

光吸收强度均比纯 Ag_3PO_4 的吸收强度高, 尤其是在 200~300 nm 紫外光区和 450~800 nm 的可见光区, $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{CSs}-x\%$ 样品的吸收强度明显大于纯 Ag_3PO_4 的吸收强度, 说明 CSs 引入可以有效增强 Ag_3PO_4 对紫外光和可见光的吸收, 提高催化剂对紫外-可见光的利用率。Kubelka-Munk 方程与光能变化的关系图如图 4(b) 所示。从图 4(b) 中可以看出, Ag_3PO_4 、 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{CSs}-0.4\%$ 、 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{CSs}-0.6\%$ 和 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{CSs}-0.8\%$ 样品对应的带隙能分别为 2.42、2.40、2.35 eV 与 2.32 eV。带隙能越小, 激发电子跃迁所需能量越低, 在可见光范围内对光能的利用率就越高。

2.5 元素价态的分析

$\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{CSs}-0.6\%$ 样品的 XPS 谱图如图 5 所示。从图 5(a) 中可以看出, 复合物中存在 Ag、P、O 和 C 4 种元素。从图 5(b) 中可以看出, 结合能位于 367.8 eV 和 373.8 eV 的峰分别归属于价态为 Ag^+ 的 $3d_{5/2}$ 和 $3d_{3/2}$ 特征峰, Ag 3d 为劈裂的单峰, 表明 Ag 元素仅以 Ag^+ 形式存在^[27]。从图 5(c) 中可以看出, 经拟合显示出 3 个特征峰分别位于 284.6、286.4 eV 和 288.5 eV, 位于 284.6 eV 的峰来自 CSs 的碳, 另外 2 个峰分别对应于 CSs 表面羟基、环氧基状态下的 C—O 以及羧基的 C=O 键^[28], 由此可见, 制备的复合催化剂的 CSs 表面存在着大量的羟基、环氧基和羧基亲水基团。这些含氧的碳可提供活性面与 Ag_3PO_4 纳米颗粒直接接触。从图 5(d) 中可以看出, O 1s 峰可以拟合成 2 个峰, 主要为结合能位于 530.55 eV 处的 Ag_3PO_4 的晶格氧和 532.35 eV 处的表面羟基氧^[29]。从图 5(e) 中可以看出, 特征单峰中心位置的电子结合能位于 133.2 eV 处, 说明 P 元素为 +5 价态^[30]。从图 5(f) 中可以看出, 纯 Ag_3PO_4 与 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{CSs}-0.6\%$ 特征峰位置一致, 证明 CSs 与磷酸之间相互作用后无新的 C 物种形成。 Ag_3PO_4 C 1s 中 C=O 与 C—O 的含量较小, 说明 Ag_3PO_4 表面的羧基、羟基、环氧基较少。当 Ag_3PO_4 加入 CSs 形成 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{CSs}-0.6\%$ 复合催化剂后 C—C、C=O、C—O 键所对应的峰面积均高于纯 Ag_3PO_4 相应的面积, 尤其是 C—O 键对应的峰面积有更大的提高。C 1s 谱图的分峰拟合峰面积定量分析结果如表 1 所示。从表 1 中可以看出, 纯 Ag_3PO_4 中 C—O 键对应的峰面积占 13.18%, $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{CSs}-0.6\%$ 复合光催化剂中 C—O 键对应的峰面积占 27.14%, 说明在 Ag_3PO_4 中引入 CSs 后, 在催化剂表面能引入更多的含氧基团, 这些表面氧

物种来自于引入的 CSs 表面,也可能是二者相互发生强作用而新形成,这和红外分析结果能相互印证。

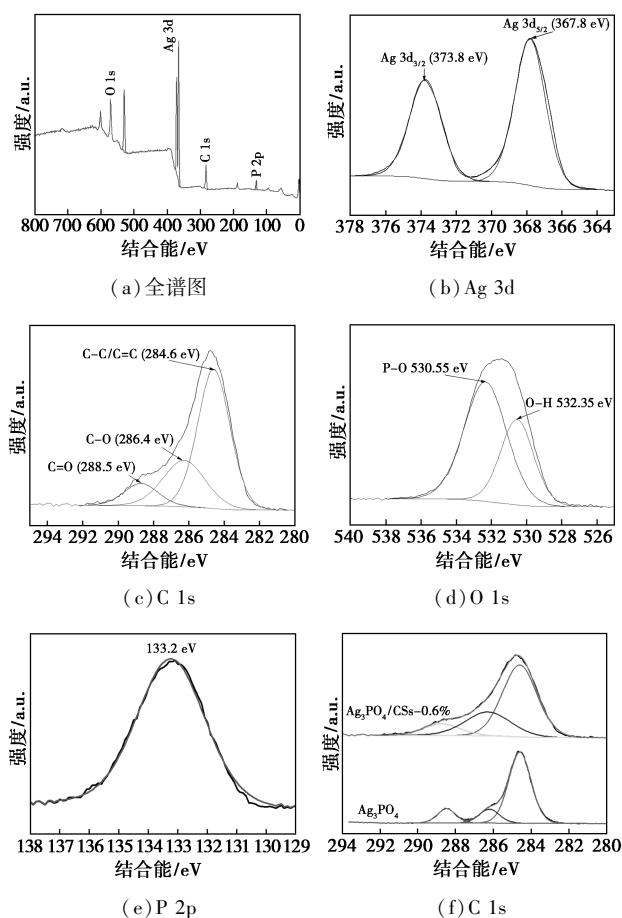


图5 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{CSs}-0.6\%$ 样品的XPS谱图

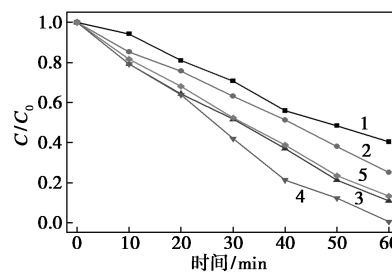
表1 C 1s谱图的分峰拟合峰面积定量分析结果

样品	化学键	结合能/ eV	峰值 面积	峰值 百分比/%
Ag_3PO_4	C—C	284.6	16971.93	74.55
	C=O	288.5	2937.13	12.27
	C—O	286.2	3001.02	13.18
$\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{CSs}-0.6\%$	C—C	284.6	97460.52	62.27
	C=O	288.5	16586.33	10.60
	C—O	286.4	42472.05	27.14

2.6 光催化活性评价

样品 Ag_3PO_4 以及不同质量分数 CSs 复合的 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{CSs}-x\%$ 在可见光照射条件下对苯酚溶液的光催化降解曲线如图6所示。从图6中可以看出,与 Ag_3PO_4 单体相比,适量 CSs 的复合提高了 Ag_3PO_4 催化剂对苯酚溶液的降解率。复合催化剂中 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{CSs}-0.6\%$ 对苯酚溶液降解效率最高,经60 min 可见光照射后,对苯酚溶液的最大降解率达

到99.4%,而 Ag_3PO_4 单体对苯酚溶液的降解率仅为63.0%。CSs 复合改性后催化剂光催化性能提高的主要原因为:第一, Ag_3PO_4 有效地沉积在 CSs 表面,在吸附表面存在二者相连的微乳突结构,由于 CSs 是优良的电子受体,有利于 Ag_3PO_4 表面的电子向 CSs 表面的转移,从而有效阻止 Ag_3PO_4 表面的光生电子和空穴的复合;第二, CSs 具有良好的吸附性能,加入的 CSs 可以有效地吸附有机物,增大了 Ag_3PO_4 和有机物的接触几率;第三,适量 CSs 可以增强 Ag_3PO_4 对可见光的吸收,提高 Ag_3PO_4 对可见光的利用。对比实验结果,当 CSs 复合质量分数超过0.6%时,催化降解效率反而开始下降,这是由于 CSs 质量较轻,颗粒尺寸大于纯 Ag_3PO_4 ,多余的未被 Ag_3PO_4 包裹的 CSs 悬浮在液体中,吸收并遮挡部分光线,降低了催化剂对光的吸收利用,导致光催化效率降低。



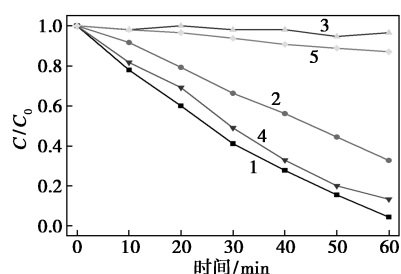
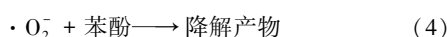
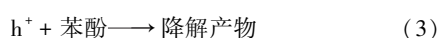
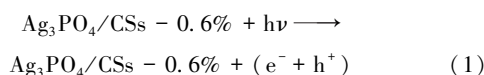
1— Ag_3PO_4 ; 2— $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{CSs}-0.2\%$; 3— $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{CSs}-0.4\%$;
4— $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{CSs}-0.6\%$; 5— $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{CSs}-0.8\%$

图6 不同样品光催化降解苯酚溶液的曲线

2.7 光催化反应机理分析

为了进一步考察 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{CSs}-0.6\%$ 复合光催化剂的降解机理,加入不同活性捕获剂来判断可见光催化反应中的活性物种对反应的影响程度。在光催化剂降解苯酚的过程中,分别将定量的对苯醌(p-BQ)、草酸铵(AO)、异丙醇(IPA)和硝酸银(AN)加入光催化降解体系中,用以分别捕获 $\cdot\text{O}_2^-$ 、 h^+ 、 $\cdot\text{OH}$ 和 e^- 。 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{CSs}-0.6\%$ 体系的活性物种捕获实验降解曲线如图7所示。由图7可见,p-BQ与AO的加入明显抑制了苯酚的降解;AN的加入对苯酚的降解起到了一定的抑制作用;IPA的加入对苯酚的降解影响不大。因此, $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{CSs}-0.6\%$ 复合光催化剂光催化降解苯酚过程中的活性物种作用大小的顺序为: $\text{h}^+ > \cdot\text{O}_2^- > \text{e}^- > \cdot\text{OH}$,说明 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{CSs}-0.6\%$ 在光催化降解过程中的活性物种主要是空穴(h^+)和超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)。复合光催化材料的光催化机理主要是促进光生电子空穴对的有效分

离,进而提高其光催化性能。由此判断,光催化过程 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{CSs}-0.6\%$ 中 Ag_3PO_4 接收可见光在价带上产生光生电子并跃迁到导带上,价带上产生光生空穴。由于 CSs 是良好的电子受体,可以有效接收电子,从而使 Ag_3PO_4 的光生电子空穴对有效分离,并且 CSs 上富集大量的氧分子,氧分子得到电子生成超氧自由基,进而降解有机污染物; Ag_3PO_4 的光生空穴具有强氧化性,可以直接对苯酚进行降解。



1—未加捕获剂;2—AN;3—AO;4—IPA;5—p-BQ

图 7 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{CSs}-0.6\%$ 的捕获剂实验

2.8 光催化剂的稳定性

Ag_3PO_4 和 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{CSs}-0.6\%$ 循环光降解效率的对比实验结果如表 2 所示。从表 2 中可以看出,随着循环光降解次数的增加,纯 Ag_3PO_4 的光催化活性逐渐降低,循环 3 次后,降解效率只有 31.9%,降解率下降 31.1%。复合光催化剂与纯 Ag_3PO_4 相比,循环 3 次后降解效率为 76.6%,降解率下降 22.8%。说明 CSs 的引入一定程度上提高了 Ag_3PO_4 的光催化稳定性。

表 2 Ag_3PO_4 和 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{CSs}-0.6\%$ 循环光降解实验

样品	循环次数	降解百分比/%
Ag_3PO_4	1	60.8
$\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{CSs}-0.6\%$		99.2
Ag_3PO_4	2	42.9
$\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{CSs}-0.6\%$		82.3
Ag_3PO_4	3	31.9
$\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{CSs}-0.6\%$		76.6

3 结论

采用共沉淀法制备了 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{CSs}$ 的复合催化

剂,与纯的 Ag_3PO_4 相比,复合催化剂能在可见光下高效降解苯酚。CSs 的引入增强了 Ag_3PO_4 对可见光的吸收,增大了 Ag_3PO_4 与有机污染物的接触,有效地抑制光生电子空穴对的复合,缓解 Ag_3PO_4 的光腐蚀。当碳球与磷酸银质量比为 0.6% 时,复合催化剂 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{CSs}-0.6\%$ 的可见光催化活性最强,光照 60 min 时对苯酚的降解率可以达到 99.4%。 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{CSs}-0.6\%$ 循环使用第 3 次时仍然保持较高的活性,光照 60 min, $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{CSs}-0.6\%$ 样品对苯酚的降解率仍然有 76.6%。

参考文献

- [1] Habibi-Yangjeh A, Mousavi M, Pouran S R. Review on magnetically separable graphitic carbon nitride-based nanocomposites as promising visible-light-driven photocatalysts [J]. *Journal of Materials Science Materials in Electronics*, 2017, 29 (3): 1719-1747.
- [2] 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, 1(33): S092633731830081X.
- [3] Zhang T, Zhang Y W, Zhang S Z, et al. Research and applications of visible light responsive narrow band gap semiconductor photocatalytic materials [J]. *Materials Review*, 2009, 23 (3): 24-28.
- [4] Eliseev A A, Yashina L V, Brzhezinskaya M M, et al. Structure and electronic properties of AgX ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)⁻ intercalated single-walled carbon nanotubes [J]. *Carbon*, 2010, 48 (10): 2708-2721.
- [5] Wang X, Li S, Yu H, et al. Ag_2O as a new visible-light photocatalyst; Self-stability and high photocatalytic activity [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2011, 17 (28): 7777-7780.
- [6] Dai G, Yu J, Liu G. A new approach for photocorrosion inhibition of Ag_2CO_3 photocatalyst with highly visible-light-responsive reactivity [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116 (29): 15519-15524.
- [7] Bi Y, Ouyang S, Umezawa N, et al. Facet effect of single-crystalline Ag_3PO_4 sub-microcrystals on photocatalytic properties [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133 (17): 6490-6492.
- [8] Hu X, Hu C. Preparation and visible-light photocatalytic activity of Ag_3VO_4 powders [J]. *Cheminform*, 2007, 180 (2): 725-732.
- [9] Bi Y, Ouyang S, Cao J, et al. Facile synthesis of rhombic dodecahedral $\text{AgX}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) heterocrystals with enhanced photocatalytic properties and stabilities [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011, 13 (21): 10071-10075.
- [10] Chai B, Li J, Xu Q. Reduced graphene oxide grafted Ag_3PO_4 composites with efficient photocatalytic activity under visible-light irradiation [J]. *Chemical Research*, 2014, 53 (39): 8744-8752.
- [11] Wang H, Ye Z, Liu C, et al. Visible light driven $\text{Ag}/\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{AC}$ photocatalyst with highly enhanced photodegradation of tetracycline antibiotics [J]. *Applied Surface Science*, 2015, 353 (30): 391-399.

- [12] Yang X, Cui H, Li Y, *et al.* Fabrication of Ag_3PO_4 -graphene composites with highly efficient and stable visible light photocatalytic performance[J]. *ACS Catalysis*, 2013, 3(3): 363-369.
- [13] Yang X, Qin J, Jiang Y, *et al.* Bifunctional $\text{TiO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ /graphene composites with superior visible light photocatalytic performance and synergistic inactivation of bacteria[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(36): 18627-18636.
- [14] Kumar S, Surendar T, Baruah A, *et al.* Synthesis of a novel and stable g- C_3N_4 - Ag_3PO_4 hybrid nanocomposite photocatalyst and study of the photocatalytic activity under visible light irradiation[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(15): 5333-5340.
- [15] Hamadian M, Shamshiri M, Jabbari V. Novel high potential visible-light-active photocatalyst of CNT/Mo, S-codoped TiO_2 hetero-nanostructure[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 317(8): 302-311.
- [16] Xu H, Wang C, Song Y, *et al.* CNT/ Ag_3PO_4 composites with highly enhanced visible light photocatalytic activity and stability [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 241(4): 35-42.
- [17] Wang C L, Li F, Yang K, *et al.* Material research progress on carbon quantum dots-titanium dioxide composite photocatalysts [J]. *Materials Review*, 2018, 32(19): 3348-3357.
- [18] Zhang H, Huang H, Ming H, *et al.* Carbon quantum dots/ Ag_3PO_4 complex photocatalysts with enhanced photocatalytic activity and stability under visible light [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(21): 10501-10506.
- [19] Zhao W, Wang Y, Yang Y, *et al.* Carbon spheress supported visible-light-driven CuO-BiVO_4 , heterojunction: Preparation, characterization, and photocatalytic properties[J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2012, 115-116(5): 90-99.
- [20] Dou J, Yin S M, Chong J Y, *et al.* Carbon spheress anchored Co_3O_4 nanoclusters as an efficient catalyst for dye degradation[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2016, 513(12): 106-115.
- [21] Al-Hartomy O A. Synthesis, characterization, photocatalytic and photovoltaic performance of Ag-doped TiO_2 , loaded on the Pt-carbon spheress[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2014, 27(1): 71-78.
- [22] Guo X, Chen C, Yin S, *et al.* Controlled synthesis and photocatalytic properties of Ag_3PO_4 microcrystals[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 48(31): 293-297.
- [23] Li M, Li W, Liu S. Hydrothermal synthesis, characterization, and KOH activation of carbon spheress from glucose [J]. *Carbohydr Res*, 2011, 346(8): 999-1004.
- [24] Sun X, Li Y. Colloidal carbon spheress and their core/shell structures with noble-metal nanoparticles[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2004, 43(5): 597-601.
- [25] Boonchom B, Baitahe R, Kongtaweelert S, *et al.* Kinetics and thermodynamics of zinc phosphate hydrate synthesized by a simple route in aqueous and acetone media[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2010, 49(8): 3571-3576.
- [26] Miller L M, Vairavamurthy V, Chance M R, *et al.* In situ analysis of mineral content and crystallinity in bone using infrared micro-spectroscopy of the PO_4^{3-} vibration [J]. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-General Subjects*, 2001, 1527(1): 11-19.
- [27] Yang X, Cai H, Bao M, *et al.* Insight into the highly efficient degradation of PAHs in water over graphene oxide/ Ag_3PO_4 composites under visible light irradiation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 334: 355-376.
- [28] Xu D F, Cheng B, Cao S W, *et al.* Enhanced photocatalytic activity and stability Of Z-scheme Ag_2CrO_4 -GO composite photocatalysts for organic pollutant degradation [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 164(9): 380-388.
- [29] Zhao Y, Chen H, Wang X, *et al.* Flower-like tungsten oxide particles: Synthesis, characterization and dimethyl methyl phosphonate sensing properties [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2010, 675(1): 36-41.
- [30] Ge M, Zhu N, Zhao Y P, Li J, *et al.* Sunlight-assisted degradation of dye pollutants in Ag_3PO_4 suspension [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2012, 51(14): 5167-5173. ■

赢创推出电池外壳用 TEGO® Therm 防火涂料

随着电动汽车市场的迅速增长,锂离子电池的安全标准也变得日益严格。在这种情况下,有效的隔热屏障对防止电动汽车电池热失控至关重要。基于赢创 TEGO® Therm 的涂料能够充分满足相关应用对有效隔热屏障的需求。

TEGO® Therm 系列涵盖多种产品,可提升隔热防火涂料的性能。其中,TEGO® Therm HPG 4000 颗粒采用微孔二氧化硅芯,具有卓越的低导热性、高疏水性和低可燃性。TEGO® Therm HPG 6806 是一种更细的二氧化硅颗粒,不仅具有优异的隔热性能,还能增强机械性能,确保隔热涂层表面光滑平整。水性聚硅氧烷杂化粘结剂 TEGO® Therm L 300 能够进一步提高防护涂料的热稳定性和耐火性。

基于 TEGO® Therm 系列产品的涂料符合 UL 94 V-0 防火标准,为电动汽车电池提供了全新升级保护。TEGO® Therm 的多功能性使防火涂料能在复杂的三维基材上进行

喷涂,确保涂料能够完整有效地覆盖电池外壳的每一个部位。

赢创涂料添加剂业务线全球工业和交通市场业务发展负责人 Niko Haberkorn 博士表示:“TEGO® Therm 解决方案的核心在于粘结剂和颗粒之间的协同作用,这种协同作用能够最大程度减少热量传递,并实现阻燃效果。此外,我们的产品还能确保较高的力学性能,在高温环境下保持结构完整性。”

TEGO® Therm 系列已通过严格的测试,彰显了赢创对产品安全性和创新的承诺。在 1 000℃ 以上的丙烯火焰测试中,基于 TEGO® Therm 的涂料能够有效保护基材,即使使用较低的干膜厚度,基材背面也能保持适中的温度。测试结果表明 TEGO® Therm 能够有效隔绝高温,尤其适用于空间受限的应用。

(杨惠莹)