



Ag₃PO₄/WO₃复合光催化剂的制备及其可见光催化性能

孟无霜, 刘海成, 陈国栋, 尤 雨, 张 皓, 曹梦茹

(苏州科技大学环境科学与工程学院, 江苏苏州 215009)

[摘要] 通过原位沉淀法制备了 Ag₃PO₄/WO₃ 复合光催化材料并用于降解盐酸四环素(TC), 利用 SEM、XRD、FT-IR、XPS 和 UV-vis DRS 等手段对合成材料的表观形貌、化学组成和分子结构等进行了表征, 并以可见光下催化降解 TC(10 mg/L) 的效果来评价材料的光催化性能。与单一 Ag₃PO₄ 和 WO₃ 相比, 可见光照射 60 min 后, Ag₃PO₄/WO₃ 复合材料对 TC 具有更高的光降解性能, WO₃ 质量分数为 25% 时性能最优, TC 降解率达到最高 84.82%, 且经 5 次循环后仍具有较好的光催化活性。通过对自由基捕获试验以及对电子顺磁共振(ESR) 光谱的分析, 明确 h⁺ 和 O₂^{·-} 为 Ag₃PO₄/WO₃ 复合材料光催化降解 TC 过程中的主要活性物质, 推断出 Ag₃PO₄/WO₃ 复合材料为 p-n 型异质结光催化机理。

[关键词] Ag₃PO₄/WO₃; 可见光; 光催化; 盐酸四环素; p-n 型异质结

[中图分类号] X703; TQ426 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2023)02-0089-09

Preparation of Ag₃PO₄/WO₃ composite photocatalyst and its visible light catalytic performance

MENG Wushuang, LIU Haicheng, CHEN Guodong, YOU Yu, ZHANG Hao, CAO Mengru

(School of Environmental Science and Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China)

Abstract: The Ag₃PO₄/WO₃ composite photocatalytic materials were prepared by in situ precipitation and used to degrade tetracycline hydrochloride (TC). The apparent morphology, chemical composition and molecular structure of the synthesized materials were characterized by SEM, XRD, FT-IR, XPS and UV-vis DRS, and the effect of catalytic degradation of TC (10 mg/L) under visible light was used to evaluate the materials' photocatalytic performance. Compared with single Ag₃PO₄ and WO₃, the Ag₃PO₄/WO₃ composites showed higher photodegradation performance for TC after 60 min of visible light irradiation, and the best performance was achieved at 25% mass fraction of WO₃, with the highest TC degradation rate of 84.82%, and the better photocatalytic activity was still achieved after five cycles. The results of the radical capture test and the analysis of electron paramagnetic resonance (ESR) spectra clarified that h⁺ and O₂^{·-} were the main active substances in the photocatalytic degradation of TC by Ag₃PO₄/WO₃ composites, and inferred the photocatalytic mechanism of the p-n type heterostructure of Ag₃PO₄/WO₃ composites.

Key words: Ag₃PO₄/WO₃; visible light; photocatalytic; tetracycline hydrochloride; p-n type heterostructure

抗生素的发现和利用开创了人类对抗感染性疾病的新纪元。作为重要的药物成分, 抗生素已被广泛用于治疗和预防人类和动物的各类疾病, 其中四环素类抗生素(TCs)是应用最为广泛的抗生素之一^[1]。抗生素难以被生物体完全代谢, 当其随人类和动物的排泄物进入环境后会在环境中富集, 导致其在环境中的浓度急剧增加, 从而引发生物体产生抗生素耐药性。世卫组织预测, 在未来因抗生素耐

药性而引发细菌感染导致死亡的人数将会急剧增多, 严重威胁人类安全健康^[2]。因此, 水体中抗生素的去除问题亟待解决。

物理吸附、生物处理和化学降解是目前含抗生素废水的常用处理方法, 但这些方法因存在成本高、易造成二次污染、难以彻底去除抗生素等缺陷而受到限制^[3]。相较于当前主流处理技术存在的不足, 光催化因具有节能、环保、成本低廉、能将抗生素彻

底矿化等优点,被认为是最有前途的工艺之一^[4]。

在众多光催化材料中,银基半导体材料(如 $\text{AgBr}^{[5]}$ 、 $\text{Ag}_3\text{PO}_4^{[6]}$)因带隙较窄,且可见光响应性能优异,受到了广泛的关注。研究表明, Ag_3PO_4 的光催化活性明显高于目前许多已知的可见光催化剂,如 TiO_2 、 $\text{ZnO}^{[7]}$ 等。但在光照条件下, Ag_3PO_4 在水溶液中往往存在光腐蚀和浸出现象,限制了其在光催化领域的应用。针对这一问题,常用的处理方法有形貌调控、贵金属掺杂、构建异质结等^[8]。其中,与半导体进行耦合形成异质结能够更稳定有效地抑制电子空穴对的复合,提升材料的光催化性能,如今已被广泛使用,如 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2^{[9]}$ 、 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4^{[10]}$ 等。 WO_3 的光学带隙为 $2.5\sim 2.8\text{ eV}^{[11]}$,在与 $\text{g-C}_3\text{N}_4^{[12]}$ 、 $\text{TiO}_2^{[13]}$ 等半导体复合后,表现出较好的光催化活性。 Ag_3PO_4 和 WO_3 具有能级匹配的价带(VB)和导带(CB),二者可以构建异质结,在抑制光腐蚀、增强材料稳定性的同时,还可以增强电子的转移速率、抑制光生电子和空穴的复合、拓宽材料可见光吸收范围,从而有效提升光催化降解有机污染物的性能。

为得到光催化活性高、稳定性好的新型 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{WO}_3$ 复合光催化剂,本研究通过原位沉淀法将 Ag_3PO_4 附着在 WO_3 上,并用于降解盐酸四环素(TC)。通过多种表征手段对材料的微观形态、元素组成等进行了探究,通过光降解试验、矿化试验、循环试验对材料的光催化活性及稳定性进行了研究。通过自由基捕获试验和电子顺磁共振检测,明确了光催化材料的活性物质,并分析推测出 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{WO}_3$ 复合光催化材料为p-n型异质结光催化机制。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

主要试剂:钨酸铵 $[(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2(\text{W}_2\text{O}_7)_6]$,AR,上海麦克林生化科技有限公司;硝酸银(AgNO_3),AR,上海阿拉丁生化科技有限公司;磷酸氢二钠($\text{Na}_2\text{HPO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$),AR,上海麦克林生化科技有限公司;无水乙醇,AR,无锡市晶科化工有限公司;盐酸四环素(TC),USP,上海麦克林生化科技有限公司;乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na),AR,上海麦克林生化科技有限公司;对苯醌BQ($\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$),纯度99%,上海阿拉丁生化科技有限公司;异丙醇(IPA),AR,无锡市晶科化工有限公司。

主要仪器:D8 Advance型X射线衍射仪,德国布鲁克公司;TU-1900型紫外可见分光光度计,北京普析通用仪器有限责任公司;Quanta FEG 250型扫描电子显微镜,美国FEI公司;Thermo Nicolet iS5型傅里叶红外光谱仪,美国Thermo公司;Escalab 250Xi型X射线光电子能谱仪,美国Thermo公司;UV3600型紫外可见漫反射光谱仪,日本岛津公司;Bruker A3000型电子顺磁共振(ESR)光谱仪,德国布鲁克公司。

1.2 光催化材料的制备

1.2.1 WO_3 的制备

称取适量钨酸铵于坩埚内,并置于气氛炉中以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升至 $520\text{ }^\circ\text{C}$,保持2 h后,程序升温至 $540\text{ }^\circ\text{C}$,再煅烧2 h;待冷却至室温后,取出研磨,得到淡黄色粉末状 WO_3 。

1.2.2 Ag_3PO_4 的制备

称取 2.54 g AgNO_3 并转移到烧杯中,加入 40 mL 无水乙醇和 10 mL 去离子水,搅拌 30 min 后超声 30 min ,记为溶液A。称取 1.784 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$,加入 20 mL 去离子水溶解,记为溶液B。在避光条件下,将溶液B滴加到溶液A中,持续搅拌6 h;抽滤,于 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 下真空干燥12 h,即得到 Ag_3PO_4 。

1.2.3 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{WO}_3$ 的制备

采用简单的原位沉淀法制备 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{WO}_3$ 。称取一定质量的 WO_3 ,加入 40 mL 无水乙醇和 10 mL 去离子水,搅拌 30 min 后超声 30 min ;称取一定质量的 AgNO_3 加入上述溶液,持续搅拌;称取一定质量的 $\text{Na}_2\text{HPO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 溶于 20 mL 去离子水中,并将该溶液滴加进上述溶液中,持续搅拌6 h;抽滤后,在真空干燥箱中 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥12 h,即得到 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{WO}_3$ 复合材料。分别制备 WO_3 质量分数为15%、20%、25%、30%的 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{WO}_3$ 复合材料,并记作AW15%、AW20%、AW25%、AW30%。

1.3 光催化材料的表征

利用XRD对材料的晶型以及物相组成进行分析,测试电压为 40 kV ,扫描区段为 $10^\circ\sim 80^\circ$;采用SEM对样品的微观形貌进行分析;通过XPS对材料的元素组成和价态进行测定;利用UV-vis DRS对材料的光学吸收特性以及禁带宽度进行分析;采用FT-IR分析材料的化学键和化学结构;采用ESR分析测定材料光降解过程中的主要活性物质。

1.4 光催化降解试验

以 100 mL 10 mg/L 的 TC 溶液作为目标污染物, 采用 300 W 高压氙灯作为模拟光源, 并加载滤光片 ($\lambda > 420 \text{ nm}$), 对光催化剂的光催化性能进行评估。将 0.1 g 光催化剂分散在目标溶液中, 在黑暗条件下, 在光催化反应装置中持续搅拌 30 min 以达到吸附平衡; 随后打开光源, 光降解 60 min, 期间每隔 10 min 取 3 mL 反应样, 通过 $0.45 \mu\text{m}$ 的尼龙滤膜过滤后, 转移到离心管中待测; 采用紫外分光光度计在波长 357 nm 处对溶液样品进行测定。

1.5 自由基捕获试验

为确定光催化降解 TC 过程中的主要活性物质, 利用异丙醇(IPA)、对苯醌(BQ)和乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na)分别作为羟基自由基($\cdot\text{OH}$)、超氧自由基($\text{O}_2^{\cdot-}$)和空穴(h^+)的捕获剂^[14]。在配制好的 TC 溶液中分别加入 1 mmol 的 IPA、BQ 和 EDTA-2Na, 在其他试验条件与光催化降解试验相同的情况下, 测定 TC 浓度随时间的变化情况。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

WO_3 、 Ag_3PO_4 和 AW25% 的 XRD 谱图见图 1。

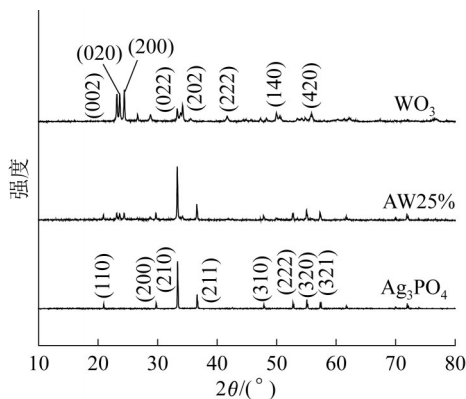


图1 WO_3 、 Ag_3PO_4 和 AW25% 的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of WO_3 , Ag_3PO_4 and AW25%

如图 1 所示, 在 2θ 为 $10^\circ \sim 80^\circ$ 范围内, WO_3 样品在 23.119° 、 23.596° 、 24.373° 、 34.153° 、 55.908° 处出现了明显的特征峰, 与单斜相 WO_3 (JCPDS No. 43-1035) 标准卡片基本吻合^[15], 这些特征峰分别对应 (002)、(020)、(200)、(202)、(420) 晶面。 Ag_3PO_4 样品在 29.702° 、 33.275° 、 36.661° 、 52.710° 、 55.030° 、 57.287° 处出现了明显的特征峰, 分别对应纯 Ag_3PO_4 的 (200)、(210)、(211)、(222)、(320)、(321) 晶面, 与

立方相 Ag_3PO_4 标准卡 (JCPDS No. 06-0505) 相一致^[16]。 AW25% 材料在 2θ 为 23.119° 、 23.596° 和 24.373° 处可以观察到 WO_3 的 3 个较为明显的特征峰, 分别对应 WO_3 的 (002)、(020) 和 (200) 晶面。 同时, 从 AW25% 的 XRD 图谱中可以较为明显地观察到 Ag_3PO_4 的特征峰, 但由于 WO_3 的含量较低, WO_3 特征峰强度相较于 Ag_3PO_4 特征峰偏弱。 XRD 结果表明 Ag_3PO_4 与 WO_3 均存在于 AW25% 复合材料中。 此外, XRD 谱图没有其他杂质峰的出现, 表明制备样品的纯度较高。

2.2 FT-IR 分析

WO_3 、 Ag_3PO_4 、AW25% 的 FT-IR 谱图见图 2。

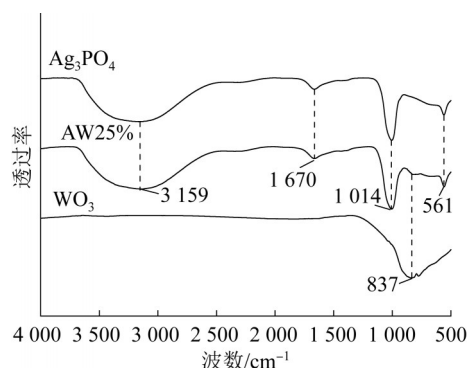


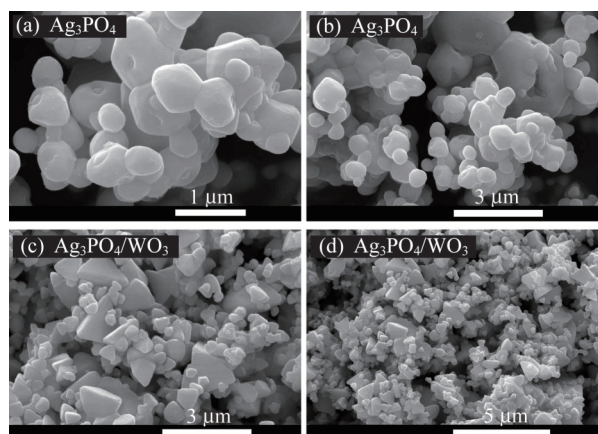
图2 WO_3 、 Ag_3PO_4 、AW25% 的 FT-IR 谱图

Fig. 2 FT-IR spectra of WO_3 , Ag_3PO_4 and AW25%

如图 2 所示, WO_3 在 $500 \sim 1270 \text{ cm}^{-1}$ 区域发现了以 837 cm^{-1} 为中心的强透射带, 这可能与八面体 WO_6 骨架中 $\text{O}-\text{W}-\text{O}$ 键的伸缩振动有关, 证实了 WO_3 的形成^[17]; 而该峰在 AW25% 谱图上不是很明显, 可能是复合材料中 WO_3 含量较低导致。 AW25% 谱图中 561 cm^{-1} 处的透射带可能与 $\text{O}=\text{P}-\text{O}$ 基团的弯曲振动有关, 1014 cm^{-1} 波段的透射带与 PO_4^{3-} 基团中 $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ 键的伸缩振动有关^[18]。 以 3159 cm^{-1} 为中心的宽透射带是由 $\text{O}-\text{H}$ 基团的伸缩振动引起的, 以 1670 cm^{-1} 为中心的强透射带是由 $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ 键的弯曲振动引起的, 这些衍射峰是由材料表面吸附的水产生的^[18]。 因此, WO_3 和 Ag_3PO_4 的特征峰均存在于制备的复合材料中, 且 WO_3 和 Ag_3PO_4 的结构键并未发生改变, 说明 WO_3 与 Ag_3PO_4 之间不存在强烈的化学反应, 与 XRD 结果一致。

2.3 SEM 微观形貌分析

图 3 为 Ag_3PO_4 和 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{WO}_3$ 复合材料 (AW25%) 的 SEM 谱图。

图3 Ag_3PO_4 和 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{WO}_3$ 复合材料的SEM图片Fig. 3 SEM images of Ag_3PO_4 and $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{WO}_3$ composite material

由图3(a)和(b)可知,沉淀法制备的 Ag_3PO_4 单体呈球状结构,粒径约在 $0.4\sim 0.85\ \mu\text{m}$,有较为明显的团聚现象。图3(c)和(d)为 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{WO}_3$ 复合材料的SEM谱图,图中清晰地显示了制备的复合材料中同时存在2种不同形态结构的物质,其中呈球状结构的是 Ag_3PO_4 ,另一种推断为 WO_3 ; Ag_3PO_4 的团聚现象被打破,均匀分散附着在 WO_3 的表面。两者的紧密相连有利于 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{WO}_3$ 异质结的形成,同时还可以增加表面活性位点以提升光催化性能。

2.4 XPS分析

利用XPS研究了 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{WO}_3$ 光催化剂(AW25%)的元素组成和化学价态,结果见图4。

由图4(a)总图可知,Ag、P、O、W 4种元素的光电子峰信号均存在于AW25%复合材料中,进一步验证了复合材料中 WO_3 和 Ag_3PO_4 的共存,这与XRD和FT-IR表征结果相互印证。图4(b)是Ag 3d的高分辨率光谱,以367.75 eV和373.76 eV为中心的峰分别属于Ag $3d_{5/2}$ 和Ag $3d_{3/2}$ 自旋轨道能级,且这2个峰是独立峰,表明复合材料中Ag存在+1价氧化态^[19]。图4(c) P 2p的高分辨率光谱显示, Ag_3PO_4 在133.54 eV处有一个强峰^[20],证实了复合材料中P存在+5价氧化态。图4(d)中O 1s有2个峰,分别以530.78 eV和532.44 eV为中心,530.78 eV处峰属于晶格氧原子(O^{2-}),532.44 eV处峰属于高价氧化物,它既可以是表面吸附的氧,也可以是羟基^[21]。图4(e)中,位于35.70 eV和37.84 eV处的峰分别归属于W $4f_{7/2}$ 和W $4f_{5/2}$ 自旋轨道能级,表明W元素以 W^{6+} 呈现^[22]。

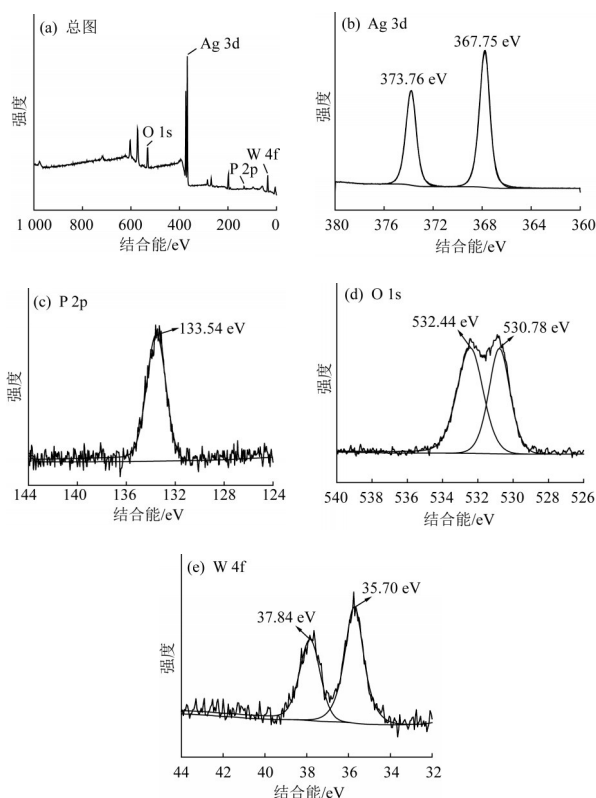


图4 AW25%光催化剂的XPS图谱

Fig. 4 XPS spectras of AW25% photocatalysts

2.5 UV-vis DRS分析

利用紫外可见漫反射光谱研究了纯 Ag_3PO_4 、 WO_3 和AW25%的光学性能,结果见图5。

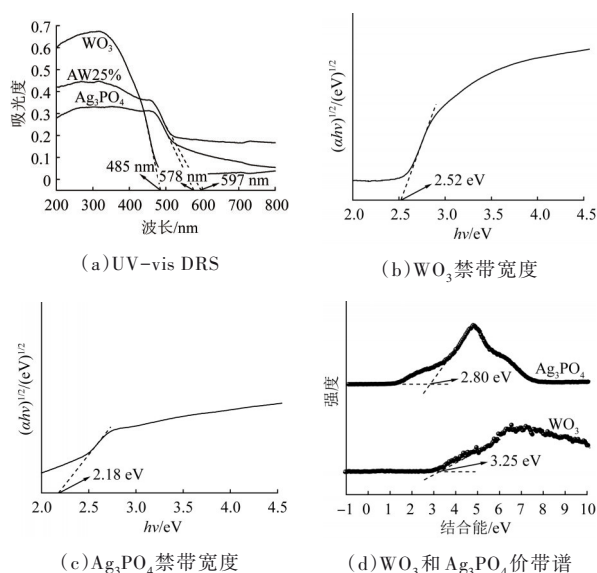


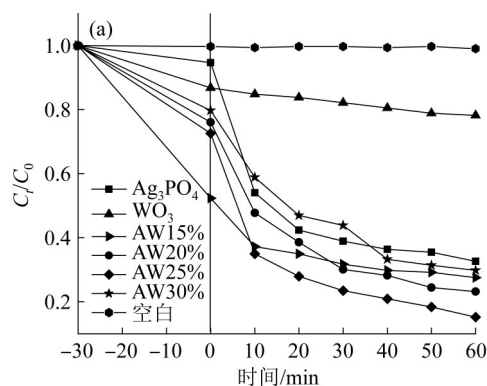
图5 光催化剂的UV-vis DRS、禁带宽度和价带谱图

Fig. 5 UV-vis DRS,forbidden band width and valence band spectra of photocatalysts

如图5(a)所示,Ag₃PO₄和WO₃的最大吸收波长分别为578 nm和485 nm,说明Ag₃PO₄和WO₃都能吸收可见光。复合光催化剂AW25%的最大吸收波长(597 nm)比Ag₃PO₄和WO₃大,表明材料的复合增大了光催化剂的可见光吸收范围,提高了材料的光催化活性。

WO₃和Ag₃PO₄均为间接带隙晶体半导体^[12,23],其光学带隙能(E_g)可由Tauc方程[式(1)]^[24]计算, α 、 h 、 ν 、 A 、 E_g 分别代表吸收系数、普朗克常量、光频率、常数和带隙能。指数 n 的值取决于半导体的跃迁特性,直接跃迁 $n=1$,间接跃迁 $n=4$,WO₃和Ag₃PO₄均为间接带隙半导体,因此 n 均取4。

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{n/2} \quad (1)$$



以 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 为 Y 轴, $h\nu$ 为 X 轴作图,做切线即可得到禁带宽度。由图5(b)和(c)可知,WO₃和Ag₃PO₄的禁带宽度分别为2.52 eV和2.18 eV。利用XPS价带谱图确定了WO₃的价带最大值(E_{VBM})为3.25 eV,Ag₃PO₄的价带最大值(E_{VBM})为2.80 eV[图5(d)]。利用式(2)^[23]计算得到WO₃和Ag₃PO₄的导带最小值(E_{CBM})分别为0.73 eV和0.62 eV。

$$E_{CBM} = E_g - E_{VBM} \quad (2)$$

2.6 WO₃/Ag₃PO₄光催化剂对TC的降解性能

以100 mL 10 mg/L的TC溶液为目标物,以氙灯照射下TC浓度的变化情况来评价所制备材料的光催化活性,并以不投加催化剂组作为对照组,结果如图6所示。

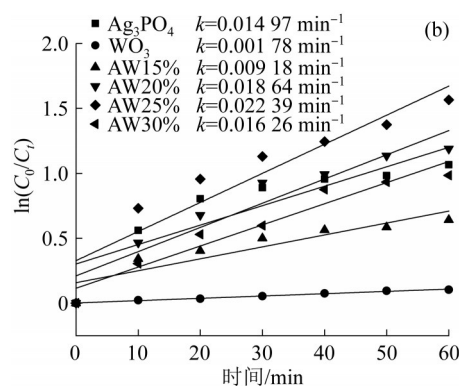


图6 模拟可见光下催化剂对TC的降解曲线(a)及动力学拟合曲线(b)

Fig. 6 The degradation curves(a) and kinetic fitting curves(b) of TC by catalysts under visible light

由图6(a)可知,在不添加任何催化剂的情况下,TC浓度在前30 min的黑暗状态下和后60 min的光照条件下都几乎没有变化,说明TC具有一定的光稳定性。随后分别加入0.1 g不同光催化剂,再进行降解试验。前30 min为暗吸附阶段,吸附平衡后打开氙灯进行光降解。6种光催化剂均对TC溶液有不同程度的降解效果,其中WO₃和Ag₃PO₄单体材料在60 min可见光照射后,对TC溶液的降解率分别为21.81%和67.38%;而相较于2种单体材料,4种不同配比的复合材料对TC溶液的降解效果均有不同程度的提升,AW15%、AW20%、AW30%复合材料在光照60 min后,对TC的降解率分别为72.44%、76.83%和70.18%,而AW25%对TC的降解率则达到了84.82%,降解效果最好。

图6(b)为光催化剂降解TC的伪一级动力学模型。AW25%的反应速率常数为0.022 39 min⁻¹ ($R^2=$

0.872 33),是Ag₃PO₄单体反应速率常数0.014 97 min⁻¹ ($R^2=0.768$ 65)的1.5倍,是WO₃反应速率常数0.001 78 min⁻¹ ($R^2=0.992$ 12)的12.6倍。与此同时,AW15%、AW20%、AW30%的反应速率常数分别为0.009 18 min⁻¹ ($R^2=0.829$ 34)、0.018 64 min⁻¹ ($R^2=0.903$ 49)、0.016 26 min⁻¹ ($R^2=0.942$ 41),均低于AW25%的反应速率常数,即AW25%复合材料的降解效果最优。这归因于Ag₃PO₄和WO₃异质结的构建^[25],且组成相的含量影响复合材料的光催化性能,WO₃含量过少会影响异质结中电子的转移能力,含量过多会造成表面覆盖,产生屏蔽效应,从而削弱Ag₃PO₄对光子的捕获能力^[26]。

为进一步探究光催化剂的性能,试验过程中测定了TC溶液的TOC变化,以评估可见光催化降解TC的矿化程度^[26],结果见图7。

如图7所示,光降解后,Ag₃PO₄、WO₃和AW25%

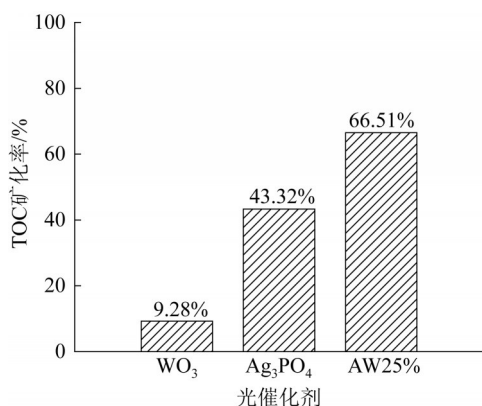


图7 光催化剂矿化试验

Fig. 7 Mineralization test of photocatalysts

材料对TC的矿化率分别达到43.32%、9.28%和66.51%,略低于光催化TC的降解率,这是由于光降解TC后,溶液中部分中间产物没有被完全矿化。

2.7 光催化剂稳定性

为评价制备的光催化剂的稳定性,对AW25%光催化剂进行了循环利用试验,结果见图8。

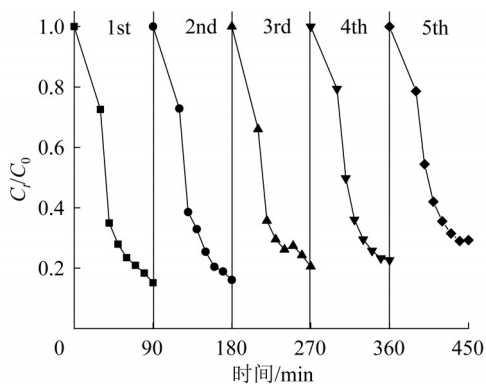


图8 AW25%光催化剂循环利用试验

Fig. 8 AW25% photocatalyst cycling test

如图8所示,进行了5次循环试验后,AW25%光催化剂对TC的降解率仍能达到70.68%,相较于第1次试验,TC去除率只下降了14.14%,表明Ag₃PO₄/WO₃复合材料具有良好的稳定性,异质结的形成能够有效抑制Ag₃PO₄的光腐蚀问题。

2.8 自由基捕获试验

为深入探究光催化剂降解TC的作用机制,利用异丙醇(IPA)、对苯醌(BQ)和乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na)分别作为羟基自由基($\cdot\text{OH}$)、超氧自由基($\text{O}_2^{\cdot-}$)和空穴(h^+)的捕获剂^[14],以确定降解过程中起作用的主要活性基团。试验中以不添加任何光催化剂的TC溶液作为空白组,以加入AW25%复合

材料但不添加任何捕获剂的TC溶液作为对照组,结果见图9。

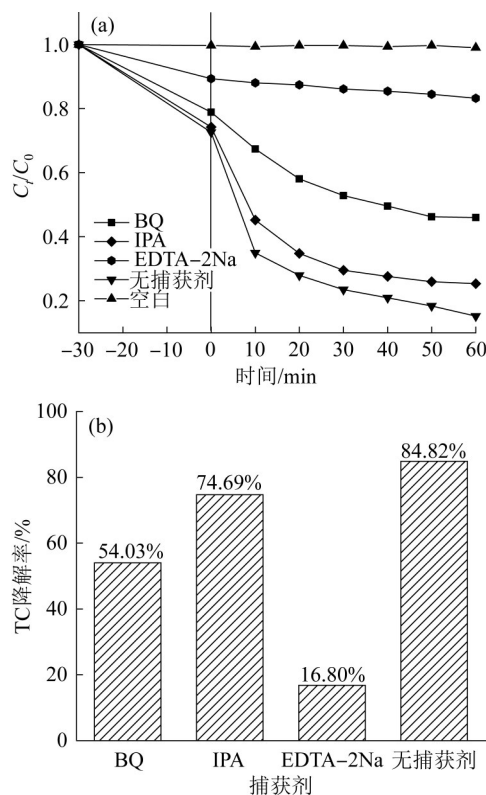


图9 自由基捕获试验

Fig. 9 Free radical capture test

从图9(a)的降解趋势线可以看出,在分别加入IPA、BQ、EDTA-2Na捕获剂后,TC降解率均有不同程度的降低。由图9(b)可知,光照60 min时,加入IPA组的TC降解率从84.82%降至74.69%;加入BQ组的TC降解率降为54.03%;而加入EDTA-2Na组的TC降解率直接降至16.8%。由此可知,活性基因对AW25%光降解TC过程的影响程度为 $\text{h}^+ > \text{O}_2^{\cdot-} > \cdot\text{OH}$, $\cdot\text{OH}$ 对该过程影响很小, h^+ 和 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 为Ag₃PO₄/WO₃复合材料光催化降解TC的主要活性基团。

2.9 ESR电子顺磁共振分析

为进一步明确Ag₃PO₄/WO₃复合材料在光催化反应中产生的活性基团种类,采用电子共振法进行直接测定,结果见图10。2组数据分别产生于光照和黑暗条件下,光照时间为3 min。

由图10可以看出,在黑暗条件下 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 均未产生明显的ESR信号,而经过可见光照射后,两者均产生了较为明显的特征峰信号,证明了 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 的产生。 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 产生的信号波动明显强于 $\cdot\text{OH}$,表明

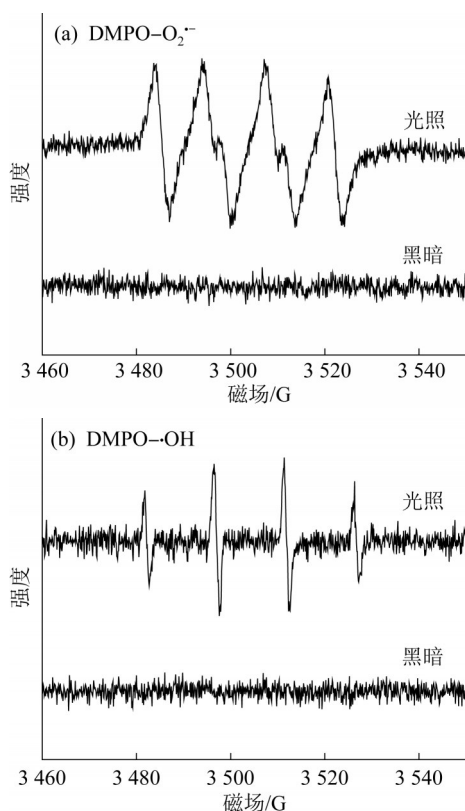


图10 AW25% 光催化剂的 ESR 光谱

Fig. 10 ESR spectrums of AW25% photocatalyst

$\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{WO}_3$ 复合材料在可见光照射下产生的 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 多于 $\cdot\text{OH}$ 。溶液中 O_2 被 $\text{WO}_3/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 复合材料产生的光生电子还原生成 $\text{O}_2^{\cdot-}$ [27], 溶液中的 H_2O 被氧化生成 $\cdot\text{OH}$, 并作为活性基团参与了光催化降解 TC 的过程。

2.10 光催化机理分析

由 UV-vis DRS 以及价带谱分析计算, 得出 WO_3 的 E_{VBM} 为 3.25 eV, E_{CBM} 为 0.73 eV; Ag_3PO_4 的 E_{VBM} 为 2.80 eV, E_{CBM} 为 0.62 eV。 WO_3 和 Ag_3PO_4 的价带电位均比 $\cdot\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ (2.4 eV vs. NHE) 更正, 产生的光生空穴可以将 H_2O 氧化为 $\cdot\text{OH}$ 。 WO_3 和 Ag_3PO_4 的导带电位均较 $\text{O}_2/\text{O}_2^{\cdot-}$ (-0.33 eV vs. NHE) 更正, 导带上的光生电子无法将吸附在材料表面的 O_2 还原为 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 。

一般而言, WO_3 基复合材料能够形成 II 型异质结 [28]、Z 型异质结 [12] 以及 p-n 型异质结 [29]。由于 Ag_3PO_4 是 p 型半导体, 其费米能级 (E_f) 更接近价带; WO_3 为 n 型半导体, 其费米能级 (E_f) 更靠近导带; 当两者耦合形成异质结时, Ag_3PO_4 和 WO_3 的能带分别上下移动, 直到在热力学平衡条件下费米能级达到平衡态 [30], 最终 Ag_3PO_4 的导带电位高于 WO_3 。按照 II 型异质结的理论模型, WO_3 和 Ag_3PO_4 的能带结构如图 11 所示。

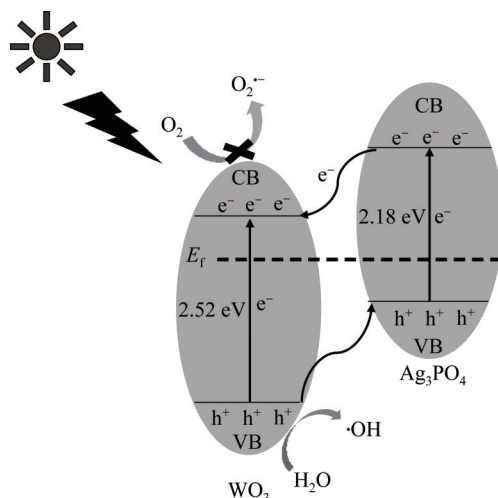


图11 II 型异质结电子转移路径

Fig. 11 Type II heterostructure electron transfer pathway

如图 11 所示, Ag_3PO_4 与 WO_3 都具有较小的禁带宽度, 均能在可见光下产生电子空穴对。理论上讲, 光激发产生的电子将会在导带累积, 而 Ag_3PO_4 的导带电位比 WO_3 的更负, 因此电子会从 Ag_3PO_4 导带转移到 WO_3 导带上, 最终大量电子在 WO_3 导带上累积。而 WO_3 的导带电位较 $\text{O}_2/\text{O}_2^{\cdot-}$ (-0.33 eV vs. NHE) 更正, 因此导带上积累的光生电子无法将 O_2 还原为 $\text{O}_2^{\cdot-}$, 这与 2.8 章节中的自由基捕获试验和 2.9 章节中的 ESR 测试结果均不符合, 因此 II 型异质结模型不适用于解释制备的 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{WO}_3$ 复合材料的光催化机理。

在此基础上, p-n 型异质结的理论模型更适用于解释该光催化材料, 其能带结构如图 12 所示。

由图 12 可见, 当 Ag_3PO_4 和 WO_3 耦合形成异质结时, Ag_3PO_4 的 E_f 上移, WO_3 的 E_f 下移, 直至达到热力学条件下费米能级的平衡 [30]。在可见光照射下, Ag_3PO_4 和 WO_3 价带上的电子均可受光激发跃迁至导带, 并在价带上留下空穴, 形成电子空穴对。在内部电场作用下, WO_3 导带的激发电子转移至 Ag_3PO_4 价带, 同 Ag_3PO_4 价带上的电子一起跃迁至 Ag_3PO_4 导带。由 2.9 章节中 ESR 的检测结果可知, 光照条件下 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 的信号波动强烈, 因此可以推测 Ag_3PO_4 能带上移后, 其导带电势比 $\text{O}_2/\text{O}_2^{\cdot-}$ (-0.33 eV vs. NHE) 更负, 从而 Ag_3PO_4 导带上的光生电子可以将材料表面吸附的 O_2 还原为 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 并参与 TC 降解。与此同时, 由于 Ag_3PO_4 能带上移, 其价带电势比 $\cdot\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ (2.4 eV vs. NHE) 更负, 因此 Ag_3PO_4 价带上的空穴不再能将

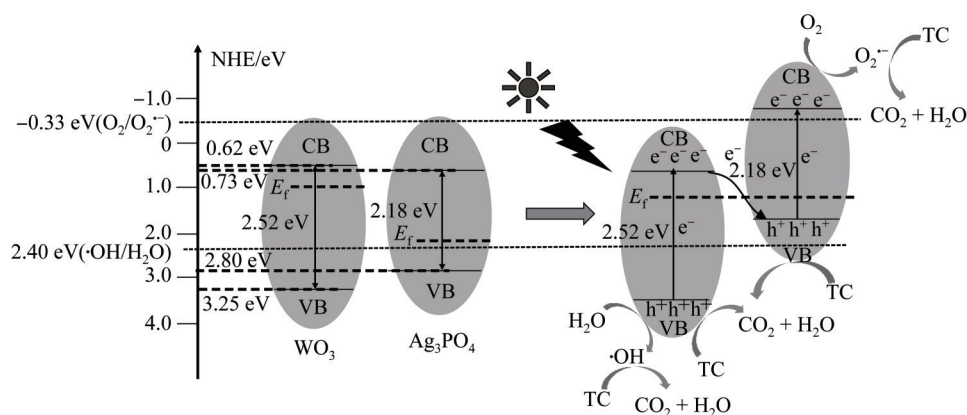


图 12 p-n 型异质结光催化机理

Fig. 12 Photocatalytic mechanism of p-n type heterostructure

H₂O 氧化为 $\cdot\text{OH}$,而是直接参与 TC 降解。 WO_3 价带中一部分光生空穴可将吸附在材料表面的 H₂O 氧化为 $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{OH}$ 参与 TC 降解,另一部分则直接参与 TC 降解。由此可推断材料产生 h^+ 的量大于 $\cdot\text{OH}$,即 h^+ 是光催化反应中主要的活性物质,与 2.8 章节中自由基捕获试验结果相符合。

综上, $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{WO}_3$ 复合光催化材料主要通过耦合形成 p-n 型异质结,在可见光照射条件下产生 h^+ 和 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 2 种活性物质,将 TC 降解为 CO_2 、 H_2O 和其他无机物质等简单产物。

3 结论

(1) 通过原位沉淀法成功制备了 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{WO}_3$ 复合光催化材料。利用 XRD、FT-IR、XPS 等表征分析验证了 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{WO}_3$ 复合材料的成功合成。

(2) 通过分析 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{WO}_3$ 复合材料在可见光下催化降解 TC 的试验结果,得出 WO_3 质量分数为 25% 时, $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{WO}_3$ 复合材料具有最优的光催化性能,60 min 内其对 TC 的光降解率达到最高 84.82%,比 Ag_3PO_4 单体和 WO_3 单体材料分别提高了 17.44% 和 63.01%。

(3) 5 次循环试验后, $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{WO}_3$ 复合材料仍具有较好的光催化活性,表明该材料具有良好的稳定性和可重复利用性。

(4) 结合 XPS 价带谱和 UV-vis DRS 分析,得出了 Ag_3PO_4 和 WO_3 的禁带宽度和能级位置。再通过对自由基捕获试验和 ESR 测定结果进行分析,明确了 h^+ 和 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 是光催化过程的主要活性物质,推理出 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{WO}_3$ 复合光催化剂为 p-n 型异质结作用机理。

参考文献

- [1] XU Longyao, ZHANG He, XIONG Ping, et al. Occurrence, fate, and risk assessment of typical tetracycline antibiotics in the aquatic environment: A review [J]. Science of the Total Environment, 2021, 753: 141975.
- [2] WILLYARD C. Drug-resistant bacteria ranked [J]. Nature, 2017, 543(7643): 15.
- [3] WANG Huiqin, WU Dongyao, LIU Chongyang, et al. Fabrication of $\text{Ag}/\text{In}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{HNTs}$ hybrid-structured and plasma effect photocatalysts for enhanced charges transfer and photocatalytic activity [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2018, 67: 164-174.
- [4] YAN Ming, HUA Yinqun, ZHU Fangfang, et al. Fabrication of nitrogen doped graphene quantum dots-BiOI/ MnNb_2O_6 p-n junction photocatalysts with enhanced visible light efficiency in photocatalytic degradation of antibiotics [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 202: 518-527.
- [5] ZHU Yanping, ZHU Runliang, YAN Lixia, et al. Visible-light $\text{Ag}/\text{AgBr}/\text{ferrihydrite}$ catalyst with enhanced heterogeneous photo-Fenton reactivity via electron transfer from Ag/AgBr to ferrihydrite [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 239: 280-289.
- [6] HU Zheng, LÜ Jianchang, GE Ming. Role of reactive oxygen species in the photocatalytic degradation of methyl orange and tetracycline by Ag_3PO_4 polyhedron modified with $g\text{-C}_3\text{N}_4$ [J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2020, 105: 104731.
- [7] PUDUKUDY M, HETIEQA A, YAAKOB Z. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of annealing dependent quasi spherical and capsule like ZnO nanostructures [J]. Applied Surface Science, 2014, 319: 221-229.
- [8] CHEN Fei, YANG Qi, LI Xiaoming, et al. Hierarchical assembly of graphene-bridged $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ag}/\text{BiVO}_4$ (040) Z-scheme photocatalyst: An efficient, sustainable and heterogeneous catalyst with enhanced visible-light photoactivity towards tetracycline degradation under visible light irradiation [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 200: 330-342.

- [9] PANT B, PRASAD OJHA G, ACHARYA J, et al. Ag_3PO_4 - TiO_2 -carbon nanofiber composite: An efficient visible-light photocatalyst obtained from electrospinning and hydrothermal methods[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 276: 119400.
- [10] MIAO Xuli, YUE Xiaoyang, JI Zhenyuan, et al. Nitrogen-doped carbon dots decorated on $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ photocatalyst with improved visible light photocatalytic activity and mechanism insight[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 227: 459-469.
- [11] PUDUKUDY M, JIA Qingming. Facile chemical synthesis of nanosheets self-assembled hierarchical H_2WO_4 microspheres and their morphology-controlled thermal decomposition into WO_3 microspheres[J]. Journal of Materials Science, 2019, 54(22): 13914-13937.
- [12] YAN Hong, ZHU Zengwei, LONG Yumei, et al. Single-source-precursor-assisted synthesis of porous $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ with enhanced photocatalytic property[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2019, 582: 123857.
- [13] WANG Xiaoguang, SUN Minghui, MURUGANANTHAN M, et al. Electrochemically self-doped WO_3/TiO_2 nanotubes for photocatalytic degradation of volatile organic compounds[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020, 260: 118205.
- [14] 潘紫薇, 顾心童, 张雪莹, 等. Z型异质结 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{CdS}$ 的合成及光降解抗生素研究[J]. 工业水处理, 2021, 41(9): 92-97.
- PAN Ziwei, GU Xintong, ZHANG Xueying, et al. Synthesis of Z-scheme heterojunction $\text{In}_2\text{O}_3/\text{CdS}$ and its photocatalytic degradation of antibiotic[J]. Industrial Water Treatment, 2021, 41(9): 92-97.
- [15] 李厚芬, 薛帅, 曹雅洁, 等. 类单晶纳米片状 WO_3 的制备及其光催化性能[J]. 中国环境科学, 2021, 41(4): 1615-1623.
- LI Houfen, XUE Shuai, CAO Yajie, et al. Preparation of pseudo-single crystal WO_3 nanosheets and their photocatalytic performance[J]. China Environmental Science, 2021, 41(4): 1615-1623.
- [16] 张先盼, 罗秋霞, 严小琴, 等. $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{AgCl}$ 光催化剂的制备及光降解性能研究[J]. 工业水处理, 2021, 41(8): 81-86.
- ZHANG Xianpan, LUO Qiuxia, YAN Xiaoqin, et al. Study on preparation and photocatalytic degradation performance of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{AgCl}$ [J]. Industrial Water Treatment, 2021, 41(8): 81-86.
- [17] PUDUKUDY M, SHAN Shaoyun, MIAO Yingju, et al. WO_3 nanocrystals decorated Ag_3PO_4 tetrapods as an efficient visible-light responsive Z-scheme photocatalyst for the enhanced degradation of tetracycline in aqueous medium[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2020, 589: 124457.
- [18] ZHANG Qian, GAO Xin, WANG Yifei, et al. Ternary Z-scheme photocatalyst of Ag_3PO_4 with nitrogen-doped graphene and $\text{g-C}_3\text{N}_4$ for efficient removal of tetracycline[J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2019, 104: 104689.
- [19] ZHANG Shengqi, YU Tao, WEN Hui, et al. Enhanced photocatalytic activity of a visible-light-driven ternary $\text{WO}_3/\text{Ag}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ heterojunction: A discussion on electron transfer mechanisms[J]. RSC Advances, 2020, 10(29): 16892-16903.
- [20] ZHANG Haisheng, YU Dan, WANG Wei, et al. Multiple heterojunction system of $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{WO}_3/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ with enhanced visible-light photocatalytic performance towards dye degradation[J]. Advanced Powder Technology, 2019, 30(9): 1910-1919.
- [21] DAI Kai, DAWSON G, YANG Song, et al. Large scale preparing carbon nanotube/zinc oxide hybrid and its application for highly reusable photocatalyst[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 191: 571-578.
- [22] LU Guang, LI Xinyong, QU Zhenping, et al. Correlations of WO_3 species and structure with the catalytic performance of the selective oxidation of cyclopentene to glutaraldehyde on WO_3/TiO_2 catalysts[J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 159(1/2/3): 242-246.
- [23] ZHANG Zhongjie, SHAO Shuwen, DANG Jingjing, et al. Synthesis of $\text{ZnWO}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ p-n heterojunction photocatalyst and enhanced visible-light photocatalytic applications[J]. Water Science and Technology, 2018, 77(5/6): 1204-1212.
- [24] GUO Rui, WANG Renchao, NI Zhiyuan, et al. Synthesis and electrochemical performance of Co_3O_4 via a coordination method[J]. Applied Physics A, 2018, 124(9): 1-8.
- [25] QI Xuemei, GU Miaoli, ZHU Xinyuan, et al. Controlled synthesis of $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{BiVO}_4$ composites with enhanced visible-light photocatalytic performance for the degradation of RhB and 2,4-DCP[J]. Materials Research Bulletin, 2016, 80: 215-222.
- [26] LI Chunmei, YU Siyu, DONG Hongjun, et al. Z-scheme mesoporous photocatalyst constructed by modification of Sn_3O_4 nanoclusters on $\text{g-C}_3\text{N}_4$ nanosheets with improved photocatalytic performance and mechanism insight[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 238: 284-293.
- [27] CHEN Ruizhi, WANG Weixuan, JIANG Dongmei, et al. Hydrothermal synthesis of Nd^{3+} -doped heterojunction ms/tz-BiVO_4 and its enhanced photocatalytic performance[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2018, 117: 28-35.
- [28] WANG Huanli, WANG Yafei, XU Ailing, et al. Facile synthesis of a novel $\text{WO}_3/\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ particles-on-plate staggered type II heterojunction with improved visible-light photocatalytic activity in removing environmental pollutants[J]. RSC Advances, 2019, 9(60): 34804-34813.
- [29] GAO Minghuan, YOU Lisha, GUO Linna, et al. Fabrication of a novel polyhedron-like $\text{WO}_3/\text{Ag}_2\text{CO}_3$ p-n junction photocatalyst with highly enhanced photocatalytic activity[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2019, 374: 206-217.
- [30] 张光辉. ZnO/CdTe 核壳纳米棒阵列太阳能电池的制备及性能研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2015.
- ZHANG Guanghui. Fabrication and properties of ZnO/CdTe core-shell nanorod array solar cell[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2015.

[作者简介] 孟无霜(1997—), 硕士研究生。电话: 15862312527, E-mail: 1109146402@qq.com。通讯作者: 刘海成, 博士, 副教授, 硕士生导师。E-mail: hhua306@sohu.com。

[收稿日期] 2022-11-08(修改稿)