

# Preparation and Photocatalytic Degradation Property of $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ by Liquid Phase Chemical Method

Jiajia Zhuang, Jinsong Liu\*, Ziquan Li, Jiankang Chen

Department of Materials Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing Jiangsu  
Email: [jsliu@nuaa.edu.cn](mailto:jsliu@nuaa.edu.cn)

Received: Mar. 11<sup>th</sup>, 2019; accepted: Apr. 2<sup>nd</sup>, 2019; published: Apr. 9<sup>th</sup>, 2019

## Abstract

$\text{Ag}_3\text{PO}_4$  crystals were obtained by a simple liquid phase chemical method using silver nitrate and phosphoric acid as raw materials. The samples were characterized by XRD, SEM, UV-vis methods and the photocatalytic activity was evaluated. Results showed that different experimental preparation conditions had a certain influence on the morphology of  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ . Tetrahedral  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  under stirring has high photocatalytic degradation of 96% within 24 min for MB, and above 85% for RhB and MO. Photocatalytic time was obviously shortened with increasing  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ , which was due to good transport performance of the charge.

## Keywords

$\text{Ag}_3\text{PO}_4$ , Liquid Phase Chemical Reaction, Photocatalytic Degradation

# $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 催化剂的液相制备及其光降解特性

庄佳佳, 刘劲松\*, 李子全, 陈建康

南京航空航天大学, 材料科学与技术学院, 江苏 南京  
Email: [jsliu@nuaa.edu.cn](mailto:jsliu@nuaa.edu.cn)

收稿日期: 2019年3月11日; 录用日期: 2019年4月2日; 发布日期: 2019年4月9日

## 摘要

本文以硝酸银和磷酸为原料, 控制不同条件通过液相化学反应获得 $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 晶体。采取XRD、SEM、UV-vis  
\*通讯作者。

等手段对样品进行表征,并探究其光催化性能。研究表明:不同条件对 $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 的形貌有一定的影响,搅拌条件下制备出的四面体 $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 具有最佳的光催化降解亚甲基蓝性能,24 min内降解率达到96%,对RhB和MO的降解率均为85%以上,加大催化剂用量光催化时间明显缩短,这主要归因于电荷在 $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 中良好的传输性能。

## 关键词

$\text{Ag}_3\text{PO}_4$ , 液相化学反应, 光催化降解

Copyright © 2019 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

作为可持续的环保净化技术,半导体光催化剂不仅可用于解决越来越多的环境污染问题如有机化合物的选择性转换或活性染料的降解,还可用于再生能源的生产[1] [2] [3]。在过去的几十年里,各种宽禁带半导体如 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{CdS}$ 等材料在光催化领域吸引了大量的关注[4] [5] [6],尽管它们在紫外光下能保持较高效率,但受自身能带结构影响在可见光照射下效率较差。因此,开发一种高效的可见光驱动型光催化剂是非常有必要的,这有利于将光催化技术应用于实际的日常生活中。带隙结构对半导体在可见光下的光催化活性有极大的影响,我们可以通过能带调控来改变半导体的带隙结构,常用的带隙工程技术如过渡金属掺杂、与其他半导体复合、贵金属沉积和表面改性等方法[7] [8] [9] [10]。近年来,Ag基半导体材料在所有半导体光催化剂中占据着重要地位,尤其是 $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 一直被认为是高效的可见光驱动光催化剂中的佼佼者[11],其高导带的分散性和 $\text{PO}_4^{3-}$ 离子的诱导效应非常有利于电子空穴对的分离,使其具有强的氧化能力可用于有机染料分解以及光解水析氧。

考虑到光催化反应为界面反应,通过控制产物形貌从而获得具有高活性暴露面的半导体对光催化效率起着至关重要的作用。目前的研究主要集中于通过调控 $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 的形貌来提高光催化效率。例如,Guan等人[12]采用水热法合成了 $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 多面体以提高其光催化活性,Liu等人[13]制备出具有多孔结构的 $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 晶体来增强其光催化性能,而Ye等人[14]则制备了单晶 $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 菱形十二面体,暴露其{110}面,比微米球形 $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 具备更高的光催化活性。本文设计简单有效的合成方法,以硝酸银( $\text{AgNO}_3$ )、磷酸( $\text{H}_3\text{PO}_4$ )为原料,通过调整实验条件控制 $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 晶体形貌,探讨其降解亚甲基蓝(MB)等污染物的活性行为,采用第一性原理对 $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 能带结构及能态密度进行计算,推测降解机理。

## 2. 实验

### 2.1. 样品的制备

称取2.0384 g的 $\text{AgNO}_3$ 置于烧杯中,加入80 mL的无水乙醇避光搅拌至均匀透明,得到溶液A。量取20 mL的 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 加入到80 mL的无水乙醇中,搅拌形成完全均匀的溶液B。取适量的溶液A逐渐滴入溶液B中,此过程可以看到滴入时产生黄色沉淀随后又消失,呈现浑浊时将混合溶液重新滴入溶液A中,将所得混合溶液分别在静置条件,超声条件和搅拌的条件下反应2 h,反应后得到黄色悬浊液,然后静置,去除上层清液并离心洗涤,用蒸馏水和无水乙醇交替洗涤三次后放入恒温烘箱,温度为60°C时间为12 h,得到黄色粉末。

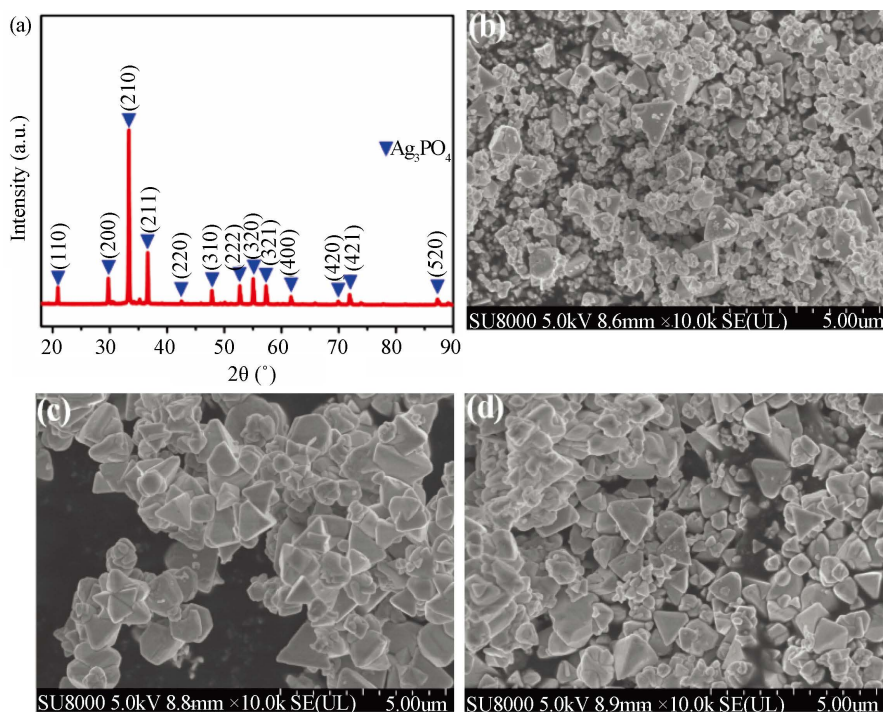
## 2.2. 光催化降解实验

样品的光催化性能测试在液相中进行, 采用 150 W 的氙灯作为光催化反应的光源。称取 20 mg 的  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  催化剂加入到 100 mL 初始浓度为  $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的 RhB、MB 以及 MO 溶液中, 暗环境下达至吸附 - 脱附平衡后, 对该体系进行光照并间隔 3 min 取样, 离心后对溶液进行紫外可见吸收光谱表征, 根据数据进行分析来评估催化剂对不同染料的光催化降解性能。

## 3. 结果与讨论

### 3.1. $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 粉体的表征

图 1(a) 为搅拌条件下所得产物的 XRD 图谱, 可以看出, 图中曲线的主要衍射峰与其标准卡片 (PDF#06-0505) 中的特征衍射峰基本一致, 图谱中各晶面的特征衍射峰分别与 XRD 图中的衍射角  $2\theta$  为  $20.91^\circ$ 、 $29.74^\circ$ 、 $33.36^\circ$ 、 $36.66^\circ$ 、 $47.88^\circ$ 、 $52.76^\circ$ 、 $55.22^\circ$ 、 $57.4^\circ$ 、 $61.74^\circ$  相对应, 峰形锐利, 没有出现其他杂质峰这证实得到了  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  产物。其它条件下产物得到的 XRD 图谱与搅拌条件下产物几乎一致, 证实不同条件下均得到了  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  产物。图 1(b)、图 1(c) 和图 1(d) 分别为静置、搅拌、超声下合成粉体的 SEM 图。如图所示, 在暗态静置状态下反应 2 h 后, 主要得到形貌为四面体及颗粒状的  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ , 在暗态搅拌状态下反应 2 h 后, 产物为较为规则的四面体状  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ , 而在暗态超声状态下反应 2 h 后, 产物则变为四面体及三棱锥状  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 。由于晶体的形核表面存在大量的悬挂键缺陷, 施加不同条件时产生的不同外力会对  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  晶核的扩散有一定的影响。与搅拌状态相比, 静置状态下反应中没有足够大的外力, 因此静置反应得到含有不规则的颗粒和部分四面体状  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 。而超声处理提供的外力过大, 导致形核界面不能沿着  $\{111\}$  面继续形核生长, 生成了不太规则的四面体状  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  [15]。



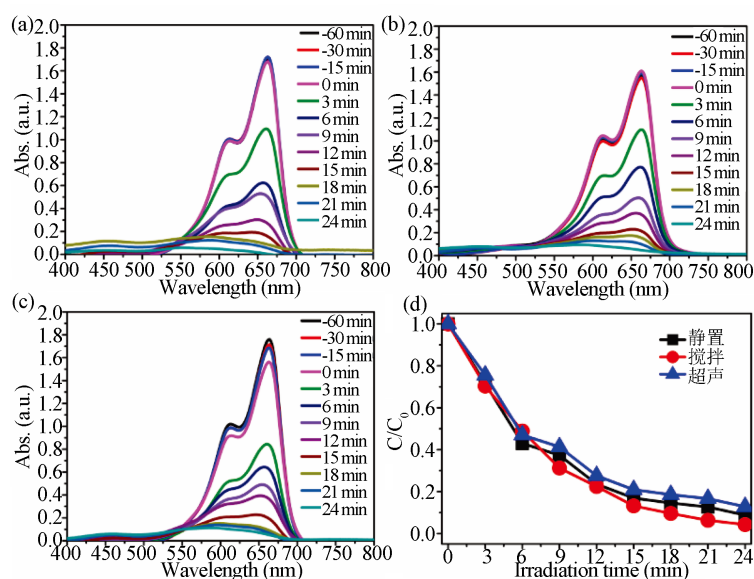
**Figure 1.** (a) XRD pattern of the sample under stirring; (b)~(d) SEM images of different samples obtained under standing, stirring and ultrasound

**图 1.** (a) 搅拌条件下所得粉体的 XRD 图; (b)~(d) 不同条件下(静置、搅拌、超声)所得磷酸银粉体的 SEM 图

### 3.2. $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 的光催化性能

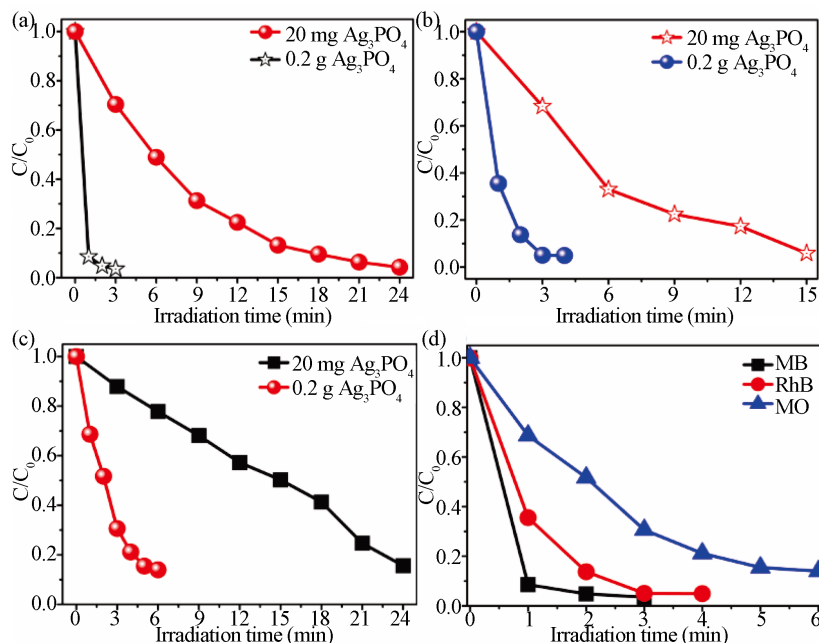
图 2 为静置、搅拌、超声不同条件下合成的  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  作为催化剂降解亚甲基蓝(MB)时不同时间的 UV-vis 吸收光谱曲线及相对应的动力学曲线。由 UV-vis 吸收光谱曲线图可以看出,随着光照时间的增加,其最大吸收峰(664 nm)强度逐渐降低。另外,值得注意的是,在光催化降解过程中,UV-vis 吸收曲线的最大吸收峰随着光照时长的增加发生了蓝移,其主要原因是在光催化过程中 MB 分子发生了脱甲基基团反应,从而导致其发色基团降低的同时伴随着吸收峰的蓝移[16]。光照 24 min 后,UV-vis 吸收峰已经变得非常微弱,证实亚甲基蓝已几乎被完全降解。通过计算,静置、搅拌、超声不同条件下得到的  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  催化剂对亚甲基蓝的降解率分别为 92%、96%以及 88%。可以发现,搅拌状态下得到的  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  催化剂对亚甲基蓝的降解效果最好。

对于搅拌状态下得到的  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  催化剂,我们进一步研究了不同催化剂用量降解不同污染物如 MB、RhB 以及 MO 等的动力学曲线,如图 3(a)~(c)所示。采用 20 mg 和 200 mg 搅拌状态下制备的  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  催化剂(四面体)分别加入 100 mL 亚甲基蓝、罗丹明 B 以及甲基橙(MO)溶液中进行光催化降解实验,因此催化剂用量分别为  $0.2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  以及  $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。实验结果表明  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  催化剂用量为  $0.2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  时,对亚甲基蓝、罗丹明 B 和甲基橙的降解率分别为 96% (24 min)、95.1% (15 min)以及 84.3% (24 min),而催化剂用量为  $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  时,在 3 min 内对亚甲基蓝的降解效率达到 96% (3 min)、95.4% (4 min)以及 86.1% (6 min)。更重要的是,在加入 200 mg  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  的光催化体系中,亚甲基蓝在刚进行光照 1 min 时染料浓度迅速降低,降解率已达到 94.1%。可以发现,在加大  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  催化剂的用量后,其对所有污染物的光催化降解速率激增,反应时间也大大缩短。图 3(d)为  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  催化剂用量为 0.2 g 时对不同染料的降解动力学曲线,明显可以看出,  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  光催化剂对 MB 和 RhB 有着优异的光催化降解性能,降解效率均达到 90%以上,对阴离子型染料 MO 的降解效率也达到了 86.1%。这种原因在于中性溶液中  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  表面带负电荷,容易吸附阳离子型染料(MB 和 RhB),有利于光催化反应的进行,而 MO 属于阴离子型染料,吸附相对较难导致了光降解效果稍弱。



**Figure 2.** (a)~(c) UV-vis spectra for different samples obtained under standing, stirring and ultrasound; (d) Curves of the degradation ratio vs. time

图 2. (a)~(c) 静置、搅拌、超声不同条件下所得磷酸银粉体降解 MB 溶液的 UV-vis 吸收光谱图; (d)对应的动力学曲线

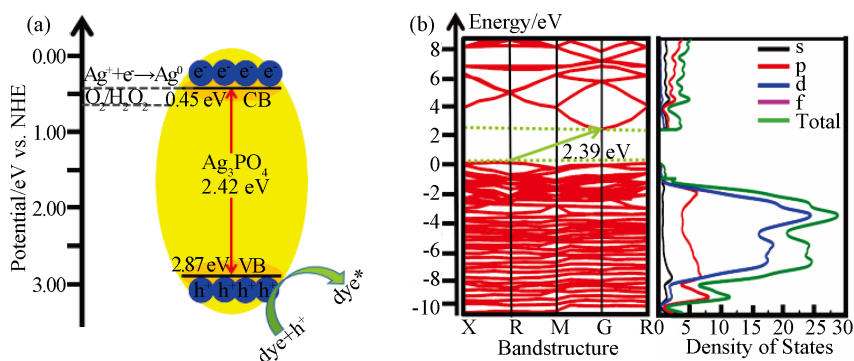


**Figure 3.** (a)~(c) Curves of the degradation ratio vs. time at different initial concentrations of catalyst towards degrading MB, RhB and MO; (d) Curves of the degradation ratio vs. time at different kinds of dyes

**图 3.** (a)~(c) 不同催化剂用量降解 MB、RhB 及 MO 的动力学曲线; (d)  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  用量 0.2 g 时对不同染料的降解动力学曲线

### 3.3. $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 的理论计算及降解机理

根据四面体  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  的紫外 - 可见漫反射吸收光谱图, 使用 Tauc 方程可以得到半导体的禁带宽度, 进而计算出  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  的导带及价带位置, 计算结果为导带 0.45 eV, 价带为 2.87 eV, 禁带宽度为 2.42 eV, 如图 4(a)所示。光照时  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  激发出电子空穴对, 反应形成相应的自由基对污染物进行降解, 这种合适的结构导致了  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  好的光催化降解特性。同时采用第一性原理对  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  的能带结构以及能态密度进行计算[17] [18]。经过 XRD 数据对比分析, 我们使用  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  对应的标准 PDF# 06-0505,  $a = b = c = 6.013$  nm, 空间群为[P-43n]。由图 4(b)可以看出, 模拟计算结果带隙值为 2.39 eV,  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  的价带主要由 Ag 4d、O 2p 和少部分的 P 3p、O 2s 组成, 导带由 Ag 5s 和 Ag 5p 反键态组成, 电荷在其中良好的传输性能主要归功于 O 2p 和 Ag 4d 的高度分散性。



**Figure 4.** (a) Redox potential of  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ ; (b) Energy band diagram and density of state

**图 4.** (a)  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  氧化还原电位图; (b) 能带图和能态密度图

## 4. 结论

通过简单的溶液法获得了  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  光催化剂, 不同制备条件对产物形貌产生了一定的影响。搅拌条件下制备出的四面体  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  具有最佳的光催化性能, 对 MB 降解率达到 96%, 对 RhB 和 MO 的降解率均为 85% 以上, 加大催化剂用量光催化时间明显缩短, 这主要归因于四面体形貌主要暴露面为 {111} 面, {111} 晶面有更高的表面能以及更低的空穴质量[19], 因此四面体  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  具有更佳的光催化性能。

## 参考文献

- [1] Martin, D.J., Liu, G.G., Moniz, S.J.A., Bi, Y.P., Beale, A.M., Ye, J.H. and Tang, J.W. (2015) Efficient Visible Driven Photocatalyst, Silver Phosphate: Performance, Understanding and Perspective. *Chemical Society Reviews*, **44**, 7808-7828. <https://doi.org/10.1039/C5CS00380F>
- [2] Xiao, Y.H., Song, X.H., Liu, Z., Li, R.P., Zhao, X.R. and Huang, Y.P. (2017) Photocatalytic Removal of Cefazolin Using  $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{BiOBr}$  under Visible Light and Optimization of Parameters by Response Surface Methodology. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **45**, 248-256. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.09.032>
- [3] Feng, B., Wu, Z.Y., Liu, J.S., Zhu, K.J., Li, Z.Q., Jin, X., Hou, Y.D., Xi, Q.Y., Cong, M.Q., Liu, P.C. and Gu, Q.L. (2017) Combination of Ultrafast Dye-Sensitized-Assisted Electron Transfer Process and Novel Z-Scheme System: AgBr Nanoparticles Interspersed  $\text{MoO}_3$  Nanobelts for Enhancing Photocatalytic Performance of RhB. *Applied Catalysis B: Environmental*, **206**, 242-251. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.01.029>
- [4] Yao, W.T., Yu, S.H., Liu, S.J., Chen, J.P., Liu, X.M. and Li, F.Q. (2006) Architectural Control Syntheses of CdS and CdSe Nanoflowers, Branched Nanowires, and Nanotrees via a Solvothermal Approach in a Mixed Solution and Their Photocatalytic Property. *The Journal of Physical Chemistry B*, **110**, 11704-11710. <https://doi.org/10.1021/jp060164n>
- [5] Kiriakidou, F., Kondarides, D.I. and Veykios, X.E. (1999) The Effect of Operational Parameters and  $\text{TiO}_2$  Doping on the Photocatalytic Degradation of Azo-Dyes. *Catalysis Today*, **54**, 119-130. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00174-1](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00174-1)
- [6] Singh, S., Barick, K.C. and Bahadur, D. (2013) Shape-Controlled Hierarchical ZnO Architectures: Photocatalytic and Antibacterial Activities. *CrystEngComm*, **15**, 4631-4639. <https://doi.org/10.1039/c3ce27084j>
- [7] Asahi, R., Morikawa, T., Ohwaki, T., Aoki, K. and Taga, Y. (2001) Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides. *Science*, **293**, 269-271. <https://doi.org/10.1126/science.1061051>
- [8] Li, S., Halperin, S.O. and Wang, C.A. (2015) Fabrication of Porous Silver/Titania Composite Hollow Spheres with Enhanced Photocatalytic Performance. *Materials Chemistry and Physics*, **149-150**, 1-6.
- [9] Kowalska, E., Janczarek, M., Rosa, L., Juodkazis, S. and Ohtani, B. (2014) Mono- and Bi-Metallic Plasmonic Photocatalysts for Degradation of Organic Compounds under UV and Visible Light Irradiation. *Catalysis Today*, **230**, 131-137. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.11.021>
- [10] Baruah, S., Rafique, R.F. and Dutta, J. (2008) Visible Light Photocatalysis by Tailoring Crystal Defects in Zinc Oxide Nanostructures. *Nano*, **3**, 399-407. <https://doi.org/10.1142/S179329200800126X>
- [11] Chen, X.J., Dai, Y.Z. and Wang, X.Y. (2015) Methods and Mechanism for Improvement of Photocatalytic Activity and Stability of  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ : A Review. *Journal of Alloys & Compounds*, **649**, 910-932. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.07.174>
- [12] Guan, X.J., Shi, J.W. and Guo, L.J. (2013)  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  Photocatalyst: Hydrothermal Preparation and Enhanced  $\text{O}_2$  Evolution under Visible-Light Irradiation. *International Journal of Hydrogen Energy*, **38**, 11870-11877. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.07.017>
- [13] Liu, J.K., Luo, C.X., Wang, J.D., Yang, X.H. and Zhong, X.H. (2012) Controlled Synthesis of Silver Phosphate Crystals with High Photocatalytic Activity and Bacteriostatic Activity. *CrystEngComm*, **14**, 8714-8721. <https://doi.org/10.1039/c2ce25604e>
- [14] Bi, Y.P., Ouyang, S.X., Umezawa, N., Cao, J.Y. and Ye, J.H. (2011) Facet Effect of Single-Crystalline  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  Sub-Microcrystals on Photocatalytic Properties. *Journal of the American Chemical Society*, **133**, 6490-6492.
- [15] Dong, P.Y., Wang, Y.H., Li, H.H., Li, H., Ma, X.L. and Han, L.L. (2013) Shape-Controllable Synthesis and Morphology-Dependent Photocatalytic Properties of  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  Crystals. *Journal of Materials Chemistry A*, **1**, 4651-4656. <https://doi.org/10.1039/c3ta00130j>
- [16] Deng, D.H., Novoselov, K.S., Fu, Q., Zheng, N.F., Tian, Z.Q. and Bao, X.H. (2016) Catalysis with Two-Dimensional Materials and Their Heterostructures. *Nature Nanotechnology*, **11**, 218-230. <https://doi.org/10.1038/nnano.2015.340>
- [17] Akkermans, R.L.C., Spenley, N.A. and Robertson, S.H. (2013) Monte Carlo Methods in Materials Studio. *Molecular*

*Simulation*, **39**, 1153-1164. <https://doi.org/10.1080/08927022.2013.843775>

- [18] Andersen, A., Kathmann, S.M., Lilga, M.A., Albrecht, K.O., Hallens, R.T. and Mei, D.H. (2011) Adsorption of Potassium on MoS<sub>2</sub>(100) Surface: A First-Principles Investigation. *Journal of Physical Chemistry C*, **115**, 9025-9040. <https://doi.org/10.1021/jp110069r>
- [19] Martin, D.J., Umezawa, N., Chen, X.W., Ye, J.H. and Tang, J.W. (2013) Facet Engineered Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> for Efficient Water Photooxidation. *Energy & Environmental Science*, **6**, 3380-3386. <https://doi.org/10.1039/c3ee42260g>

**知网检索的两种方式:**

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>  
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2160-7613, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>  
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: [ms@hanspub.org](mailto:ms@hanspub.org)