



# $\alpha$ -FeOOH 与 $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 异质结复合材料的 制备及光催化性能

陈 龙,吴小平,崔 灿

(浙江理工大学材料科学与工程学院,杭州 310018)

**摘 要:** 针对磷酸银( $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ )和羟基氧化铁( $\alpha\text{-FeOOH}$ )等材料因光生载流子复合速率过快而导致光催化性能差的问题,通过制备  $\alpha\text{-FeOOH}$  与  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  的异质结复合材料( $\alpha\text{-FeOOH@Ag}_3\text{PO}_4$ )来促进光生载流子的分离,从而提升材料的光催化性能。采用简单的水热法制备由纳米片组成的具有分级结构的  $\alpha\text{-FeOOH}$  微球,然后使用原位沉积工艺将  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  颗粒均匀沉积在  $\alpha\text{-FeOOH}$  微球表面,制备得到  $\alpha\text{-FeOOH@Ag}_3\text{PO}_4$ ;分析所得异质结复合材料的微观结构、光吸收性能、亚甲基蓝降解性能和光电性能。结果表明:具有分级结构的  $\alpha\text{-FeOOH}$  微球有利于  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  颗粒沉积, $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  颗粒粒径为 3~8 nm; $\alpha\text{-FeOOH@Ag}_3\text{PO}_4$  吸收边发生红移,光电性能显著增强; $\alpha\text{-FeOOH@Ag}_3\text{PO}_4$  的光催化效率是  $\alpha\text{-FeOOH}$  的 75.0 倍,是  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  的 1.8 倍; $\alpha\text{-FeOOH@Ag}_3\text{PO}_4$  是 Type-II 型半导体异质结,光生载流子在异质结界面有效分离,提高了光催化效率和材料的稳定性。 $\alpha\text{-FeOOH@Ag}_3\text{PO}_4$  具有较强的光催化活性,在光催化治理水污染领域有着广阔的应用前景。

**关键词:**  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ ;  $\alpha\text{-FeOOH}$ ; 光催化; 异质结; 降解

**中图分类号:** TB33

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1673-3851(2023)11-0691-10

**引文格式:** 陈龙,吴小平,崔灿.  $\alpha\text{-FeOOH}$  与  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  异质结复合材料的制备及光催化性能[J]. 浙江理工大学学报(自然科学),2023,49(6):691-700.

**Reference Format:** CHEN Long, WU Xiaoping, CUI Can. Fabrication of an  $\alpha\text{-FeOOH}$  and  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  heterojunction composite and its photocatalytic performance[J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University,2023,49(6):691-700.

## Fabrication of an $\alpha\text{-FeOOH}$ and $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ heterojunction composite and its photocatalytic performance

CHEN Long, WU Xiaoping, CUI Can

(School of Materials Science & Engineering, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

**Abstract:** Aiming at the poor photocatalytic performance of such materials as  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  and  $\alpha\text{-FeOOH}$  due to the rapid recombination rate of photo-generated carriers, we fabricated the heterojunction composite  $\alpha\text{-FeOOH@Ag}_3\text{PO}_4$  with  $\alpha\text{-FeOOH}$  and  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  to facilitate the separation of photogenerated carriers, and to improve the composite's photocatalytic performance. Firstly, hierarchically structured  $\alpha\text{-FeOOH}$  microspheres composed of nanoflakes were prepared by simple hydrothermal method, and then  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  nanoparticles were uniformly deposited on the surface of  $\alpha\text{-FeOOH}$  microspheres by in-situ deposition process to prepare  $\alpha\text{-FeOOH@Ag}_3\text{PO}_4$ . The microstructure, light absorption, photocatalytic performance and photoelectric properties of  $\alpha\text{-FeOOH@Ag}_3\text{PO}_4$  were investigated. The results show that the hierarchically structured  $\alpha\text{-FeOOH}$  microspheres are beneficial for the deposition of  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  particles with a size of 3~8 nm. The absorption edge of  $\alpha\text{-FeOOH@Ag}_3\text{PO}_4$  is expanded to visible-light region and

收稿日期: 2023-02-13 网络出版日期: 2023-06-07

基金项目: 浙江省自然科学基金项目(LY20F040006)

作者简介: 陈 龙(1998—),男,江苏南通人,硕士研究生,主要从事光催化材料制备与应用方面的研究。

通信作者: 崔 灿, E-mail: cuican@zstu.edu.cn

induces improved photoelectric response. Furthermore,  $\alpha\text{-FeOOH}@Ag_3PO_4$  exhibits a better photocatalytic performance, which is 75.0 times that of  $\alpha\text{-FeOOH}$  and 1.8 times that of  $Ag_3PO_4$ . It is also concluded that  $\alpha\text{-FeOOH}@Ag_3PO_4$  is a Type-II heterojunction composite, which can promote the photogenerated charge carrier separation and transfer, and hence result in high photocatalytic activity and stability. In summary,  $\alpha\text{-FeOOH}@Ag_3PO_4$  has strong photocatalytic activity and broad application prospects in the field of photocatalytic treatment of water pollution.

**Key words:**  $Ag_3PO_4$ ;  $\alpha\text{-FeOOH}$ ; photocatalyst; heterojunction; degradation

## 0 引言

工业生产中排放的废水通常含有重金属离子和有机污染物,严重危害生态环境和人类身体健康<sup>[1]</sup>。因此,水污染治理已成为社会关注的重要问题。常用于处理污水的方法主要有生化法、过滤法、物理法、离子交换法、化学法吸附法和半导体光催化氧化法等,其中半导体光催化氧化法因反应条件简易、光源丰富、二次污染小而受到工程界的关注。

自20世纪70年代以来,光催化技术在水污染治理和能源转换领域(分解水制氢、还原二氧化碳)取得了显著成果<sup>[2-3]</sup>。然而,光催化材料的弊端也十分明显,例如:大部分光催化材料还存在光吸收范围窄,只能吸收波长较短的光;光生载流子复合快,受激发的载流子只有部分被利用等。因此,许多光催化材料还停留在实验室研究阶段,不能大规模应用。针对以上问题,研究者们提出了一系列改进措施,常见的有贵金属沉积、金属离子掺杂、半导体复合等。半导体复合是将两种或多种具有不同能级的材料复合形成异质结,利用异质结材料之间的能级差,拓宽光吸收范围,从而有效提高光生电荷的迁移效率,实现光生电子和空穴的分离。

磷酸银( $Ag_3PO_4$ )具有出色的光催化性,近年来备受科研工作者的重视<sup>[4-7]</sup>。 $Ag_3PO_4$ 形貌多样,常见的有分级多孔结构、树枝状、纳米棒、四足状和球形颗粒等。作为一种高效光催化材料, $Ag_3PO_4$ 在太阳能转化和光催化降解有机污染物等领域有着显著优势,其在可见光的下量子效率可以达到90%。 $Ag_3PO_4$ 具有较窄的禁带宽度(约为2.4 eV),可以吸收波长小于520 nm的可见光,且其价带位置较低,产生的光生空穴的氧化能力很强,在降解有机污染物方面表现出了强活性<sup>[8-10]</sup>。然而, $Ag_3PO_4$ 虽然有很好的应用潜力,但其稳定性较差,在光催化过程中会发生严重的光腐蚀现象,使其在使用过程中会出现较大的损耗。此外,银基材料高昂的生产成本和使用成本也很大程度上限制了大规

模生产和应用<sup>[11-12]</sup>。

研究表明,铁氧化物在200~800 nm范围内有较强的光吸收能力<sup>[13-15]</sup>。羟基氧化铁是自然界中广泛存在的铁矿物,因其无毒、成本低、耐腐蚀等特点而受到广泛关注<sup>[16]</sup>。关于羟基氧化铁,熟知的主要有三种,分别为针铁矿( $\alpha\text{-FeOOH}$ )、赤铁矿( $\beta\text{-FeOOH}$ )和纤铁矿( $\gamma\text{-FeOOH}$ )。 $\alpha\text{-FeOOH}$ 是三者之中最为常见的一种铁矿物,具有相对较窄的带隙(2.1 eV)、可以吸收波长小于600 nm的光以及光稳定性等优点<sup>[17-18]</sup>。但是, $\alpha\text{-FeOOH}$ 虽然在可见光区域有很高的光吸收能力,但是受激产生的光生电子空穴对复合率高,光催化效率低下<sup>[19-20]</sup>。

针对 $Ag_3PO_4$ 和 $\alpha\text{-FeOOH}$ 因光生载流子复合速率过快而导致光催化性能差的问题,本文制备了 $\alpha\text{-FeOOH}$ 与 $Ag_3PO_4$ 异质结复合材料( $\alpha\text{-FeOOH}@Ag_3PO_4$ ),通过促进光生载流子的分离来提升材料的光催化性能。首先采用简单的水热法来制备 $\alpha\text{-FeOOH}$ 微球,然后用原位沉积法将 $Ag_3PO_4$ 纳米颗粒沉积在 $\alpha\text{-FeOOH}$ 微球表面,形成具有分级结构的 $\alpha\text{-FeOOH}@Ag_3PO_4$ ,并对该异质结复合材料的微观结构、光吸收性能、亚甲基蓝降解性能和光电性能进行了表征分析。本文所制备的 $\alpha\text{-FeOOH}@Ag_3PO_4$ 将在光催化治理水污染领域有着良好的发展前景。

## 1 实验部分

### 1.1 主要实验材料

七水硫酸亚铁( $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ),丙三醇( $C_3H_8O_3$ ),乙醇( $C_2H_5OH$ ),均为分析纯,购自杭州高晶精细化工有限公司;磷酸氢二钠( $Na_2HPO_4$ ),分析纯,购自天津市科密欧化学试剂有限公司;硝酸银( $AgNO_3$ ),分析纯,购自常州市国宇环保科技有限公司。

### 1.2 $\alpha\text{-FeOOH}$ 微球的合成

首先,取10 mL  $C_3H_8O_3$ 添加到70 mL的去离子水中,在25 °C下剧烈搅拌30 min后得到混合溶

液。然后,称取 0.222 g FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 粉末,并超声分散于 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub> 混合溶液中,剧烈搅拌 15 min。接着将上述混合溶液转移到 100 mL 聚四氟乙烯内衬中,装入不锈钢反应釜,在烘箱内以 120 ℃ 密封加热 12 h。最后取出反应釜,自然冷却至室温后将得到的目标产物用去离子水 and 无水乙醇洗涤若干次,在 60 ℃ 下干燥 6 h,即可得到橘黄色的 α-FeOOH 粉末。

1.3 α-FeOOH@Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 异质结复合材料的合成

首先,称取 88.9 mg 的 α-FeOOH 粉末,并超声分散于 200 mL 无水乙醇溶液中,在 25 ℃ 下剧烈搅拌。然后,称取 47 mg 的 Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 粉末,并溶于 10 mL 去离子水中,形成混合溶液,备用。接着,待 α-FeOOH 粉末充分分散后,将配置好的 Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 溶液以 3 s 1 滴的速率滴加到 α-FeOOH 溶液中,并保持剧烈搅拌。待 Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 溶液滴加完毕,继续搅拌 30 min。同时称取 169.8 mg AgNO<sub>3</sub>,并溶于 30 mL 去离子水中。随后,将配置好的 AgNO<sub>3</sub> 溶液以 3 s 1 滴的速率滴加到之前溶液中,并保持剧烈搅拌。待 AgNO<sub>3</sub> 溶液滴加完毕,继续搅拌 30 min。最后,将所得溶液放入离心机离心,得到浅黄色沉淀,并将所得的浅黄色沉淀用去离子水 and 无水乙醇洗涤若干次,在 60 ℃ 下干燥 6 h,即可得到浅黄色的 α-FeOOH@Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>。

1.4 光催化降解实验

常温常压下,在 100 mL Pyrex 玻璃反应器系统中进行光催化降解实验,目标污染物为亚甲基蓝(MB)。首先,将 30 mg 光催化材料(α-FeOOH、Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 和 α-FeOOH@Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)加入到 100 mL 质量浓度为 10 mg/L 的 MB 水溶液中(由于光催化剂的光催化性能不受 MB 溶液初始质量浓度的影响,故以 10 mg/L 为标准),将其超声 5 min,使之分散均匀,然后放入光化学反应器(光源选择 300 W 氙灯)中。光照时,MB 溶液保持剧烈搅拌,同时通过外部冷却盘管进行冷却,使反应温度保持在室温。在全光谱照射的条件下,每间隔 5 min 收集 4 mL 悬浮液,随后在 4000 r/min 下离心 5 min,最后使用分光光度计测量 MB 溶液光吸收值的变化。

1.5 测试与表征

通过 X 射线衍射仪(XRD, D8 Advance, Bruker)表征材料的物相组成,测试条件是 40 kV 和 40 mA,2θ 的范围为 10°~80°。采用扫描电子显微镜(SEM, Hitachi 4800)和高分辨率透射电子显微镜(TEM, JEM-2100)对光催化剂样品的微观结构、形貌和尺寸进行表征。通过 X 射线光电子能谱仪

(XPS, ESCALAB 250 XI, Thermo Fisher)表征样品表面的元素组成和化学状态,测试结果以碳 C 1 s (284.8 eV)峰进行校正。通过紫外-可见分光光度计(UV-2600, Shimadzu)和稳态瞬态荧光光谱仪(Pico Quant Fluo time 300)研究材料的光学性质。通过带有三电极系统的电化学工作站(VersaSTAT4, Princeton Applied Research)测试材料的光电化学性能,其中 Pt 电极作对电极,Ag/AgCl 电极作参比电极。

2 结果与讨论

2.1 α-FeOOH、Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 和 α-FeOOH@Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 的微观组成和结构分析

图 1 是 α-FeOOH 微球、Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 颗粒和 α-FeOOH@Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 纳米复合材料的 XRD 测试结果。对于 α-FeOOH 微球,在 17.7°、21.2°、33.2°、34.7°、36.6°、40.0°、41.2°、53.2°、59.1°、61.4°、63.3°出现了明显的衍射峰,分别对应(020)、(110)、(130)、(021)、(111)、(121)、(140)、(221)、(160)、(002)、(320)晶面,与针铁矿 α-FeOOH 的标准卡片(JCPDS, No. 29-0713)匹配。Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 样品在 20.9°、29.7°、33.3°、36.6°、47.8°、52.7°、55.0°、57.3°、61.6°、71.9°处的衍射峰对应于(110)、(200)、(210)、(211)、(310)、(222)、(320)、(321)、(400)、(421)晶面,与体心立方结构 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 的标准卡片(JCPDS, No. 06-0505)匹配。α-FeOOH@Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 的 XRD 图谱在 34.7°、40.0°、41.2°、59.1°、63.3°处出现了 α-FeOOH 的特征衍射峰,在 29.7°、55.0°、57.3°出现了 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 的特征衍射峰,并无其他杂相峰出现,这表明 α-FeOOH @ Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 是由 α-FeOOH 与 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 复合形成。

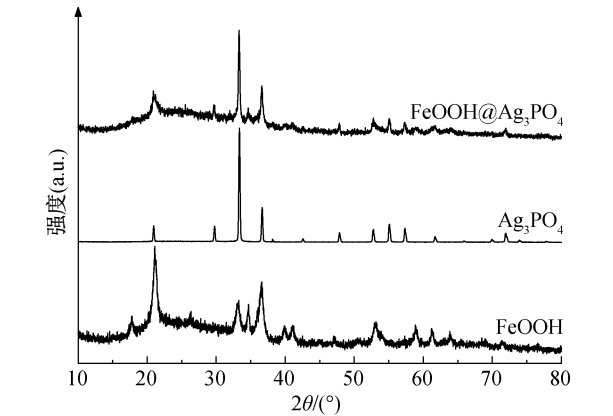


图 1 α-FeOOH、Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 和 α-FeOOH@Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 纳米复合材料的 XRD 图谱



图 2(a)和图 2(b)分别是  $\alpha$ -FeOOH 微球的低倍和高倍 SEM 图像,从图中可以看出: $\alpha$ -FeOOH 微球的尺寸约为  $1\ \mu\text{m}$ ,由层次分明的纳米片构成。图 2(c)和图 2(d)分别为  $\alpha$ -FeOOH@ $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  的

SEM 图像和 TEM 图像,从图中可以看出: $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  纳米颗粒均匀分布在  $\alpha$ -FeOOH 片层结构中, $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  纳米颗粒尺寸约为  $3\sim 8\ \text{nm}$ ,颗粒分布密集且均匀,并未出现大面积团聚。

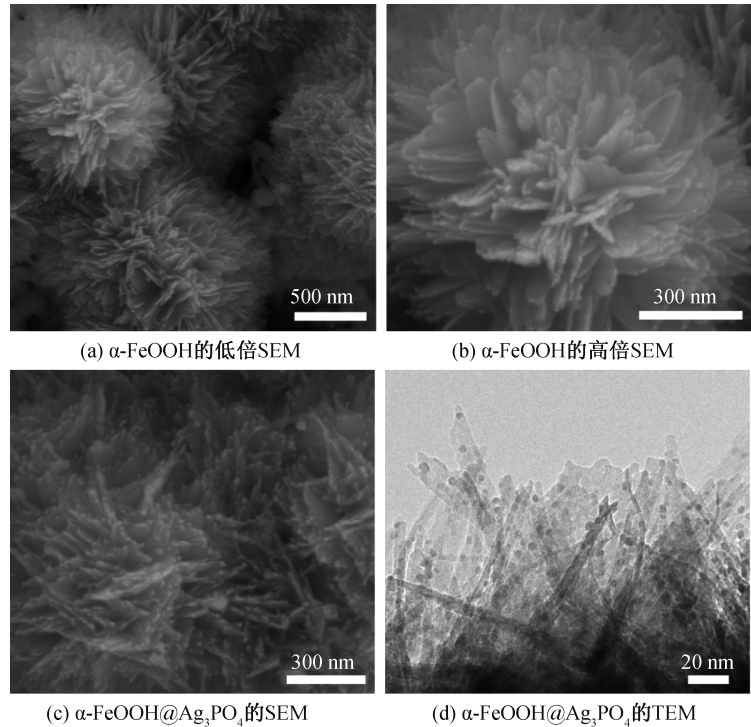
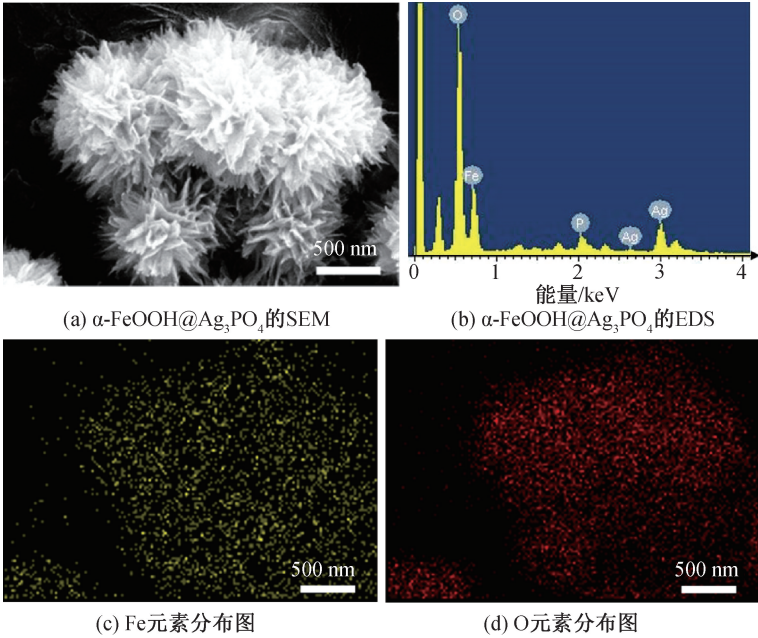


图 2  $\alpha$ -FeOOH、 $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  和  $\alpha$ -FeOOH@ $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  的 SEM 图像和 TEM 图像

通过 EDS 对样品进行元素分析,结果如图 3(a)和图 3(b)所示。元素质量百分比和原子百分比数据列于表 1。 $\alpha$ -FeOOH@ $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  复合材料中出现了 Fe、O、Ag、P 元素,其中 Ag 和 P 的原子百分比接近  $3:1$ ,与  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  中 Ag 和 P 的化学计量比一致。图 3(c)—(f)为  $\alpha$ -FeOOH@ $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  复合材料的

EDX 表征结果,从图中可以看到,Fe、O、Ag、P 元素在样品中分布均匀,进一步表明  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  纳米颗粒均匀负载在  $\alpha$ -FeOOH 表面。

通过 XPS 测试分析  $\alpha$ -FeOOH、 $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  以及其复合材料的元素化学价态,结果如图 4 所示。图 4(a)为三种样品的全谱图,除了 C 1 s 外,仅存在



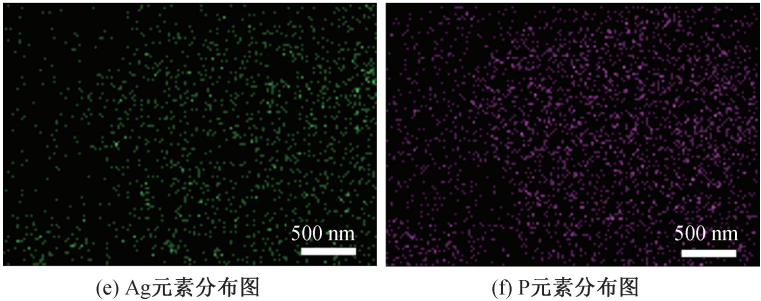


图 3 α-FeOOH@Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 的 SEM 图像、EDS 谱图及 Fe、O、Ag、P 的元素分布图

表 1 α-FeOOH@Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 的 EDS 元素重量百分比及原子百分比

元素	质量百分比/%	原子百分比/%
P	1.61	1.61
Ag	16.55	4.76
O	34.81	67.51
Fe	47.03	26.13

Fe、O、Ag、P 的特征峰。图 4(b)为 Fe 2p 谱, α-FeOOH 在 711.5 eV 和 724.6 eV 结合能处有两个特征峰,分别对应于 Fe<sup>3+</sup> 的 Fe 2p<sub>3/2</sub> 和 Fe 2p<sub>1/2</sub> 电子轨道,而在复合材料中两个峰均向高结合能偏移了 0.2 eV。图 4(c)是 Ag 3d 谱,在 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 和复合材料中均可以看到 Ag<sup>+</sup> 的 Ag 3d<sub>5/2</sub> 和 Ag 3d<sub>3/2</sub> 特征峰,但是在复合材料中 Ag<sup>+</sup> 的特征峰向低结合能偏移了 0.2 eV。图 4(d)是 P 2p 谱,其在复合材料中的特征峰向低结合能偏移了 0.2 eV。这是由于 Ag 和 P 相较于 Fe 具有更强的电负性,在 α-FeOOH@Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 中 Fe 的外层孤对电子会向 Ag 和 P 偏移,从而导致 Fe 原子核对外层电子的束缚能力增强,结合能变大。相反地,当 Ag 和 P 外层电子密度增加,原子核对外层电子的束缚力减小,结合能降低。Fe、Ag 和 P 元素结合能的变化表明复合材料中 α-FeOOH 和 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 之间存在相互作用,形成了异质结。

2.2 α-FeOOH、Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 和 α-FeOOH@Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 的光吸收性能分析

使用紫外-可见分光光度计对 α-FeOOH 微球、Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 颗粒和 α-FeOOH@Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 的光吸收能力进行测试,结果如图 5(a)所示。Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 和 α-FeOOH 的吸收边分别为 540 nm 和 640 nm, α-FeOOH@Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 的吸收边相对于 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 发生了明显的红移。根据 Kubelka-Munk 公式模拟计算进一步得到 α-FeOOH 和 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 的禁带宽度,分别为 2.1 eV 和 2.4 eV, α-FeOOH@Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 的计算带隙为 1.8 eV,结果如图 5(b)所示。

2.3 α-FeOOH、Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 和 α-FeOOH@Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 的光催化性能分析

所有样品加入 MB 溶液后,在黑暗条件下搅拌 30 min 达到吸-脱附平衡,通过测试 MB 浓度的变化评估材料的吸附性能。如图 6(a)所示,α-FeOOH 和 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 对 MB 的吸附率分别只有 1.0% 和 3.6%,而 α-FeOOH@Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 的吸附率达到了 10.8%,表明复合材料提供了更多的吸附位点。通过光催化降解 MB 来评价光催化性能。图 6(b)显示了光照条件下 MB 的降解曲线。α-FeOOH@Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 在 15 min 即可以实现 MB 的降解,明显优于单一的 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 和 α-FeOOH。图 6(c)拟合了光催化降解 MB 的速率,α-FeOOH@Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 降解 MB 的速率约为 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 的 1.8 倍,约为 α-FeOOH 的 75.0 倍。

为了进一步探究 α-FeOOH@Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 光催化机理,本文通过捕获实验检测参与 MB 降解反应的活性基团。采用的捕获剂分别为乙二胺四乙酸二钠(Na<sub>2</sub>-EDTA, h<sup>+</sup> 捕获剂)、对苯醌(BQ, O<sub>2</sub><sup>-</sup> 捕获剂)以及异丙醇(IPA, •OH 捕获剂)。如图 6(d)所示,从图中可以看出, h<sup>+</sup> 捕获剂对光催化降解速率影响最大, •OH 次之,而当加入 O<sub>2</sub><sup>-</sup> 捕获剂的影响较小。根据结果推测,在 α-FeOOH@Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 降解 MB 的过程中, h<sup>+</sup> 和 •OH 为主要活性基团。

2.4 α-FeOOH、Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 和 α-FeOOH@Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 的光电性能分析

为了探究光催化材料中载流子分离和传输性质,本文使用荧光光谱仪和电化学工作站对材料进行测试分析。图 7(a)为样品的光致发光谱图, Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 的发光峰大约为 540 nm, 当其与 α-FeOOH 复合后,复合材料的发光峰的强度明显减弱,这表明复合材料的光生电子和空穴得到了有效的分离,辐射复合减少,更多的光生电子空穴可以参与到光催化反应。

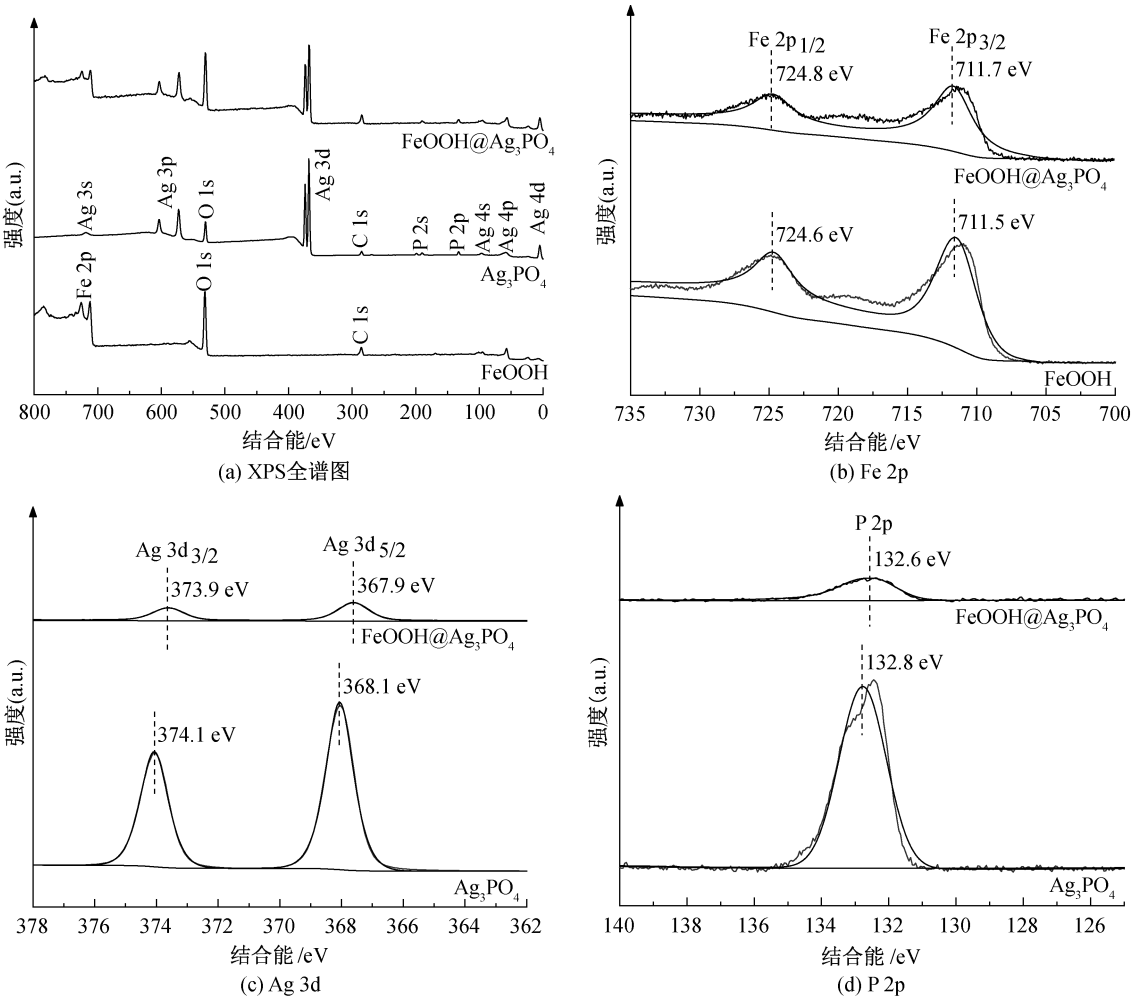


图 4  $\alpha$ -FeOOH、 $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  和  $\alpha$ -FeOOH@ $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  的 XPS 全谱图以及 Fe、Ag、P 的 XPS 谱图

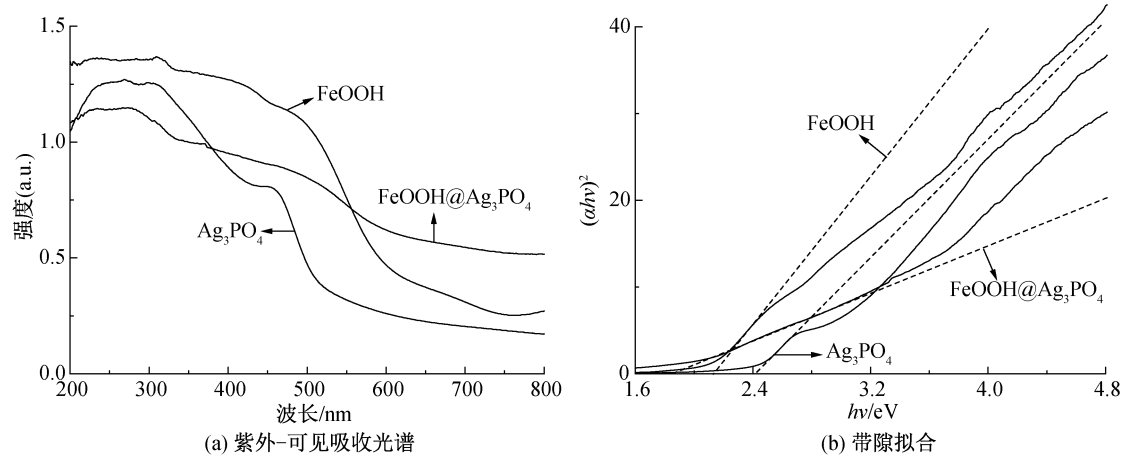


图 5  $\alpha$ -FeOOH、 $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  和  $\alpha$ -FeOOH@ $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  的紫外-可见吸收光谱图及带隙拟合图

图 7 (b) 是瞬态光电流响应测试结果。 $\alpha$ -FeOOH@ $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  的最大光电流密度为  $9.8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , 明显高于  $\alpha$ -FeOOH ( $0.8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) 和  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  ( $8.9 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ), 进一步表明  $\alpha$ -FeOOH@ $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  促进了光生载流子的分离和传输。随着光照时间的增加,  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  的光电流密度出现了明显的衰减, 表明其受到了严重光腐蚀。经过 1600 s 的光照后,  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  的光电流密度衰减了 85%, 而  $\alpha$ -FeOOH@ $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  的光电流密度虽然也有一定程度的衰减, 但相较于  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  稳定性显著提升。

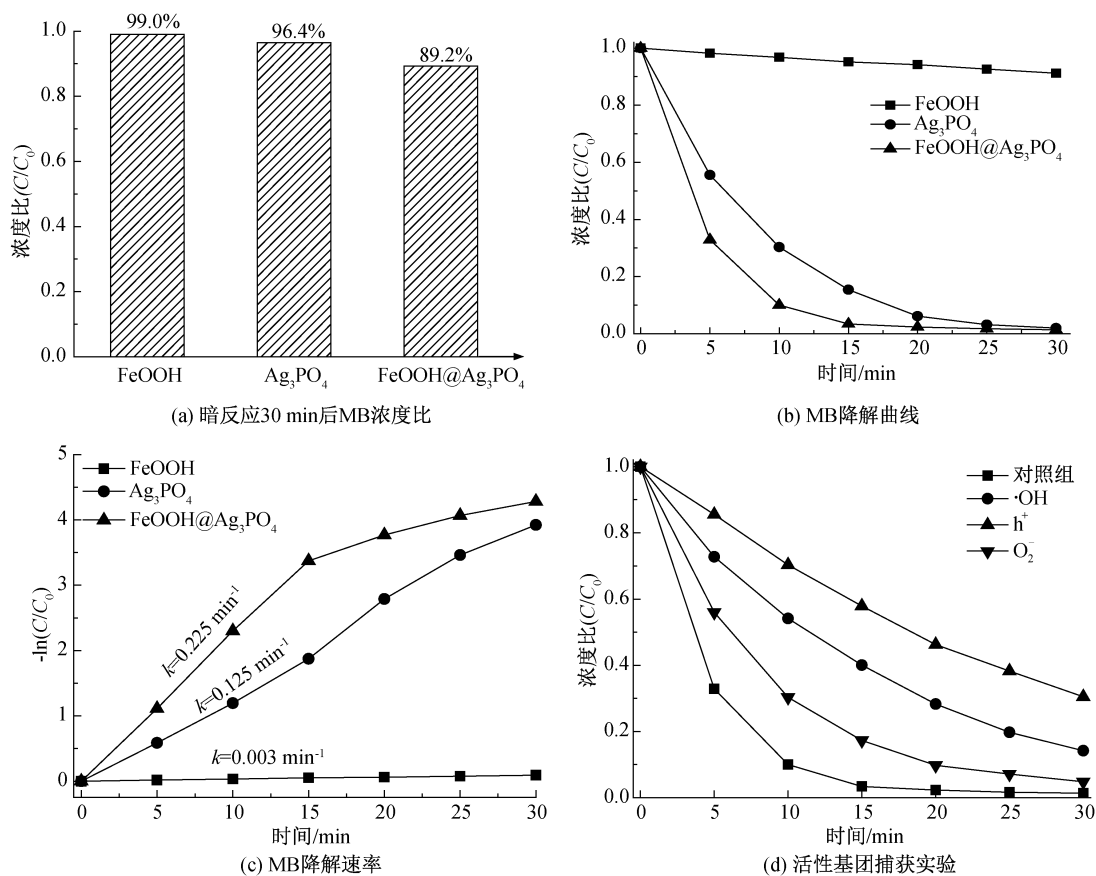
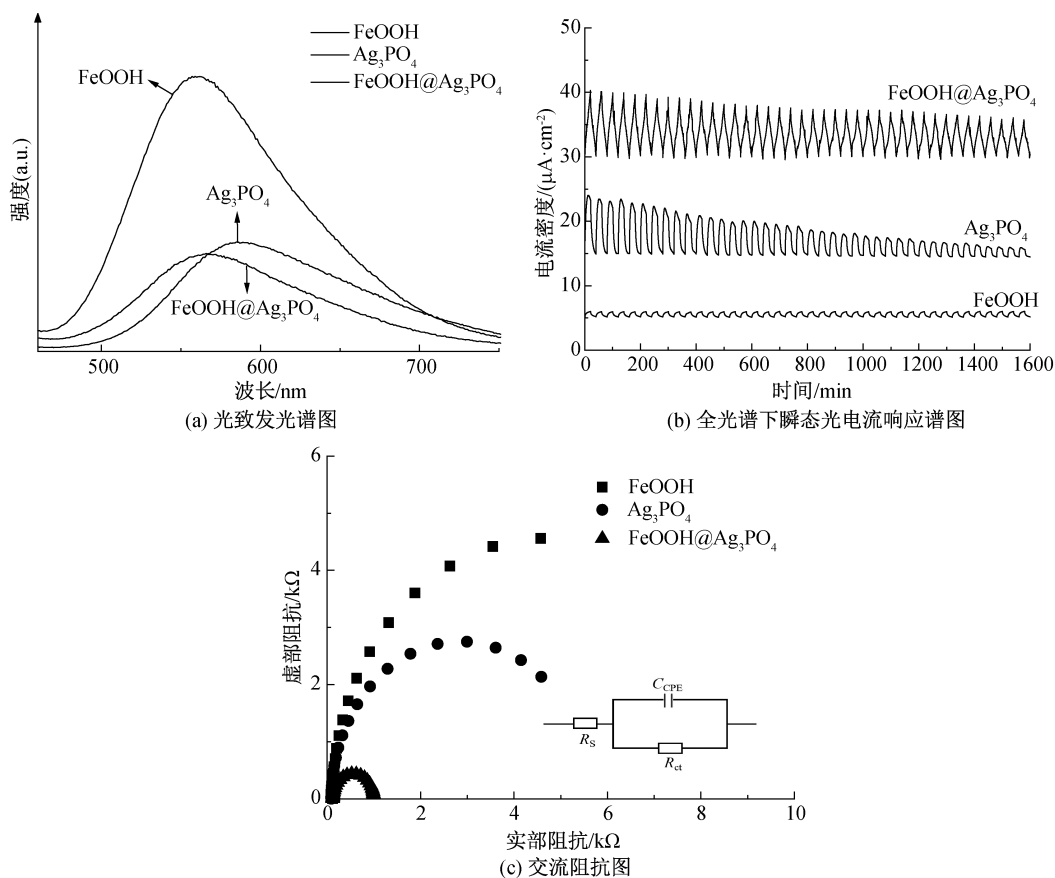
图 6  $\alpha$ -FeOOH、 $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  和  $\alpha$ -FeOOH@ $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  的光催化降解 MB 实验及捕获实验结果图 7  $\alpha$ -FeOOH、 $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  和  $\alpha$ -FeOOH@ $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  的光致发光光谱图、交流阻抗图及瞬态光电流响应谱图



图 7(c)为光催化材料电极的电化学交流阻抗图以及等效电路图。ZSimDemo 软件拟合数据如表 2 所示, $R_s$  表示溶液电阻, $R_{ct}$  表示样品与溶液间的电荷转移电阻, $C_{CPE}$  表示常相位角元件电容。 $\alpha$ -FeOOH 和  $Ag_3PO_4$  的  $R_{ct}$  较大,而当两者复合形成  $\alpha$ -FeOOH@ $Ag_3PO_4$  异质结后, $R_{ct}$  显著减小,加快了光生载流子在材料表面的转移。

表 2 电化学交流阻抗等效电路拟合数据			
样品	$R_s/\Omega$	$R_{ct}/k\Omega$	$C_{CPE}\times 10^5/F$
$\alpha$ -FeOOH	115.6	9.1	1.785
$Ag_3PO_4$	92.18	5.5	1.372
$\alpha$ -FeOOH@ $Ag_3PO_4$	121.00	0.9	1.563

2.5  $\alpha$ -FeOOH@ $Ag_3PO_4$  的光催化反应机理分析

根据 Mulliken 电负性理论, $E_{CB}=X-0.5E_g-E_0$ ,其中: $E_{CB}$  表示导带位置,eV; $X$  表示半导体的绝对电负性的几何平均数, $E_g$  表示禁带宽度(通过紫外-可见吸收图谱得到),eV; $E_0$  表示真空能级与标准氢电极电位之间的差值( $E_0=4.5\text{ eV vs NHE}$ ),eV。根据已有文献, $\alpha$ -FeOOH 和  $Ag_3PO_4$  的几何平均数分别为 6.38<sup>[21]</sup> 和 6.16<sup>[22]</sup>。经计算, $\alpha$ -FeOOH 和  $Ag_3PO_4$  的导带位置分别为 0.83 eV 和 0.46 eV,价带位置分别为 2.93 eV 和 2.86 eV。

基于能带位置和光电性能分析,本文推断  $\alpha$ -FeOOH@ $Ag_3PO_4$  构成了典型的 type-II 型异质结, $\alpha$ -FeOOH@ $Ag_3PO_4$  光催化机理图如图 8 所示。在全光谱照射下, $\alpha$ -FeOOH 与  $Ag_3PO_4$  都能受到光的激发, $\alpha$ -FeOOH 因电子跃迁在价带上留下的相同数量的空穴会向  $Ag_3PO_4$  的价带转移,空穴可以直接氧化 MB,同时部分空穴也会与水反应转变成 $\cdot OH$ 参与 MB 降解反应。 $Ag_3PO_4$  产生的光生电子往  $\alpha$ -FeOOH 的导带上转移,但  $\alpha$ -FeOOH 的导带电位(0.83 eV)高于  $O_2/O_2^-$ (-0.33 eV)的还原电位,所以没有足够的能力产生  $O_2^-$ ,这也与捕获实验中  $O_2^-$  捕获剂对降解反应影响小的结果一致。综上所述,在  $\alpha$ -FeOOH@ $Ag_3PO_4$  降解 MB 的光催化反应中活性基团主要为  $h^+$  和  $\cdot OH$ 。需要说明的是,由于  $Ag_3PO_4$  的尺寸很小,只有 3~8 nm,所以  $Ag_3PO_4$  和  $\alpha$ -FeOOH 之间的载流子传输效率很高,在光催化过程中  $\alpha$ -FeOOH@ $Ag_3PO_4$  可以对 MB 表现出更强的氧化性。另外, $\alpha$ -FeOOH@ $Ag_3PO_4$  对有机污染物的降解能力取决于  $h^+$  和  $\cdot OH$  的氧化能力和光生载流子的分离能力。降解实验、PL、光电流、EIS 测试结果已经表明, $\alpha$ -FeOOH

@ $Ag_3PO_4$  异质结可以有效促进光生载流子的分离和  $h^+$ 、 $\cdot OH$  的产生,结合已有  $Ag_3PO_4$  基光催化材料文献<sup>[23-24]</sup>,本文认为  $\alpha$ -FeOOH@ $Ag_3PO_4$  对于其他有机污染物(MO、RhB 等)也会有良好的光催化降解效果。

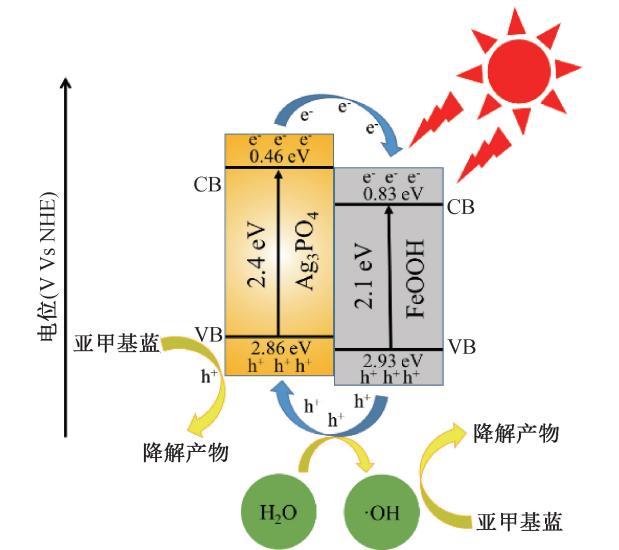


图 8  $\alpha$ -FeOOH@ $Ag_3PO_4$  的光催化机理示意图

3 结 论

本文采用水热法制备由纳米片组装形成的  $\alpha$ -FeOOH 微球,随后使用原位沉积法在微球上沉积  $Ag_3PO_4$  纳米颗粒,得到  $\alpha$ -FeOOH 与  $Ag_3PO_4$  异质结复合材料,系统研究了异质结材料的物相组成、微观结构、降解性能和光电性能,所得主要结论如下:

- a)具有分级结构的  $\alpha$ -FeOOH 微球有利于控制  $Ag_3PO_4$  颗粒的尺寸和分布,制备所得  $Ag_3PO_4$  颗粒尺寸为 3~8 nm,XRD、EDS 和 XPS 结果表明两种材料复合良好,已形成异质结,而非简单的混合。
- b)光吸收性能测试表明  $\alpha$ -FeOOH@ $Ag_3PO_4$  具有更宽的光响应范围;光催化性能测试表明  $\alpha$ -FeOOH@ $Ag_3PO_4$  光催化性能有了较大的提升,复合材料降解 MB 速率是  $\alpha$ -FeOOH 的 75.0 倍,是  $Ag_3PO_4$  的 1.8 倍,光催化反应的主要活性基团为  $h^+$  和  $\cdot OH$ 。
- c)光致发光谱图中  $\alpha$ -FeOOH@ $Ag_3PO_4$  的发光峰明显低于  $\alpha$ -FeOOH 与  $Ag_3PO_4$  的发光峰,且  $\alpha$ -FeOOH@ $Ag_3PO_4$  具有更大的光电流密度和更小的阻抗,显示出  $\alpha$ -FeOOH@ $Ag_3PO_4$  具有良好的光生电子-空穴对分离效率。
- d) $\alpha$ -FeOOH@ $Ag_3PO_4$  为典型 Type-II 型半导体异质结,异质结提高了载流子的分离效率,从而表



现出更强的光催化氧化性。

综上可知,  $\alpha$ -FeOOH@ $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  相较于纯的  $\alpha$ -FeOOH 和  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ , 在光吸收和光催化氧化等方面的性能都有了较为明显的提升, 为半导体材料光催化反应处理水污染问题提供了一种有效的途径。

## 参考文献:

- [1] Giannakis S. A review of the concepts, recent advances and niche applications of the (photo) Fenton process, beyond water/wastewater treatment: Surface functionalization, biomass treatment, combatting cancer and other medical uses [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 248: 309-319.
- [2] Maeda K, Mallouk T E. Two-dimensional metal oxide nanosheets as building blocks for artificial photosynthetic assemblies[J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 2019, 92(1): 38-54.
- [3] Roy N, Suzuki N, Terashima C, et al. Recent improvements in the production of solar fuels: From  $\text{CO}_2$  reduction to water splitting and artificial photosynthesis[J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 2019, 92(1): 178-192.
- [4] Teng F, Liu Z L, Zhang A, et al. Photocatalytic performances of  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  polypods for degradation of dye pollutant under natural indoor weak light irradiation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(16): 9489-9494.
- [5] Cai T, Liu Y T, Wang L L, et al. Silver phosphate-based Z-Scheme photocatalytic system with superior sunlight photocatalytic activities and anti-photocorrosion performance[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 208: 1-13.
- [6] Grilla E, Petala A, Frontistis Z, et al. Solar photocatalytic abatement of sulfamethoxazole over  $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{WO}_3$  composites [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 231: 73-81.
- [7] 怀燕瑾, 岳喜龙, 吴彤, 等.  $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$  复合材料的光催化及抗菌性能[J]. *能源研究与管理*, 2022, 14(4): 110-115.
- [8] Patil S S, Patil D R, Apte S K, et al. Confinement of  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  nanoparticles supported by surface plasmon resonance of Ag in glass: Efficient nanoscale photocatalyst for solar  $\text{H}_2$  production from waste  $\text{H}_2\text{S}$  [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 190: 75-84.
- [9] Mohanty S, Babu P, Parida K, et al. Surface-plasmon-resonance-induced photocatalysis by core-shell  $\text{SiO}_2 @ \text{AgNCs} @ \text{Ag}_3\text{PO}_4$  toward water-splitting and phenol oxidation reactions[J]. *Inorganic Chemistry*, 2019, 58(15): 9643-9654.
- [10] Zhang Y Y, Wang L L, Park S H, et al. Single near-infrared-laser driven Z-scheme photocatalytic  $\text{H}_2$  evolution on upconversion material@ $\text{Ag}_3\text{PO}_4 @ \text{black phosphorus}$ [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 375: 121967.
- [11] Chen X J, Dai Y Z, Wang X Y, et al. Synthesis and characterization of  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  immobilized with graphene oxide (GO) for enhanced photocatalytic activity and stability over 2, 4-dichlorophenol under visible light irradiation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 292: 9-18.
- [12] Wang H, Bai Y S, Yang J T, et al. A facile way to rejuvenate  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  as a recyclable highly efficient photocatalyst [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2012, 18(18): 5524-5529.
- [13] Hayati F, Moradi S, Farshineh Saei S, et al. A novel, Z-scheme  $\text{ZnO} @ \text{AC} @ \text{FeO}$  photocatalyst, suitable for the intensification of photo-mediated peroxymonosulfate activation: Performance, reactivity and bisphenol A degradation pathways [J]. *Journal of Environmental Management*, 2022, 321: 115851.
- [14] Li Z, Zhang J M, Wu R J, et al. An S-scheme  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$  heterojunction nanostructure with superior visible-light photocatalytic activity for the azo-Henry reaction[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2022, 10(45): 17075-17083.
- [15] Alexpandi R, Abirami G, Murugesan B, et al. Tocopherol-assisted magnetic  $\text{Ag-Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$  nanocomposite for photocatalytic bacterial-inactivation with elucidation of mechanism and its hazardous level assessment with zebrafish model[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 442: 130044.
- [16] Muñiz G, Fierro V, Celzard A, et al. Synthesis, characterization and performance in arsenic removal of iron-doped activated carbons prepared by impregnation with  $\text{Fe(III)}$  and  $\text{Fe(II)}$  [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 165(1/2/3): 893-902.
- [17] Wang Y, Fang J S, Crittenden J C, et al. Novel  $\text{RGO} @ \alpha\text{-FeOOH}$  supported catalyst for Fenton oxidation of phenol at a wide pH range using solar-light-driven irradiation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 329: 321-329.
- [18] Yu B Y, Kwak S Y. Carbon quantum dots embedded with mesoporous hematite nanospheres as efficient visible light-active photocatalysts [J]. *Journal of*

- Materials Chemistry, 2012, 22(17): 8345-8353.
- [19] Huang Y, Gao Y X, Zhang Q, et al. Biocompatible FeOOH-Carbon quantum dots nanocomposites for gaseous NO<sub>x</sub> removal under visible light: Improved charge separation and High selectivity. [J]. Journal of Hazardous Materials, 2018, 354:54-62.
- [20] 吴鹏飞, 陶鹏仙, 孟宪栋, 等.  $\alpha$ -FeOOH 光催化材料的设计调控及其处理有机废水的应用[J]. 应用化工, 2022, 51(1): 138-143.
- [21] Malathi A, Arunachalam P, Madhavan J, et al. Rod-on-flake  $\alpha$ -FeOOH/BiOI nanocomposite: Facile synthesis, characterization and enhanced photocatalytic performance [J]. Colloids and Surfaces, A. Physicochemical and Engineering Aspects, 2018, 537:435-445.
- [22] Chen Z H, Wang W L, Zhang Z G, et al. High-efficiency visible-light-driven Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/AgI photocatalysts: z-scheme photocatalytic mechanism for their enhanced photocatalytic activity[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2013, 117(38): 19346-19352.
- [23] Zhang Y, Duoerkun G, Shi Z, et al. Construction of TiO<sub>2</sub>/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> nanojunctions on carbon fiber cloth for photocatalytically removing various organic pollutants in static or flowing wastewater[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2020, 571: 213-221.
- [24] Nguyen N T A, Kim H. Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-deposited TiO<sub>2</sub>@Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> petals for highly efficient photodecomposition of various organic dyes under solar light [J]. Nanomaterials, 2022, 12(14): 2464.

(责任编辑:刘国金)