



NiCoO₂/Ag₃PO₄ 异质结的制备及其光催化性能分析

江琦, 林萍, 吴小平, 崔灿

(浙江理工大学理学院, 杭州 310018)

摘要: 磷酸银(Ag₃PO₄)普遍存在高载流子复合率、严重的光腐蚀和相对较大的颗粒尺寸等问题,极大地限制了其光催化性能;为增强 Ag₃PO₄ 的光催化性能,通过构建异质结来促进载流子分离。采用原位沉积法制备 Ag₃PO₄ 与镍钴氧(NiCoO₂)复合材料 NiCoO₂/Ag₃PO₄,通过 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)、荧光光谱(PL)、紫外-可见漫反射光谱(UV-vis DRS)等手段对该材料的组成、微观结构和光学性质等进行表征与分析。以甲基橙(MO)为模拟污染物,研究了 NiCoO₂/Ag₃PO₄ 复合材料的光催化性能。结果表明:在复合材料 NiCoO₂/Ag₃PO₄ 中,Ag₃PO₄ 纳米颗粒直径约为 16 nm,均匀附着在纳米花状 NiCoO₂ 表面,两者形成 Z 型异质结;异质结的吸收边发生红移,光电性能得到明显增强;异质结的光催化性能显著提升,在全光谱照射下降解 MO 的速率是 NiCoO₂ 的 15.15 倍,Ag₃PO₄ 的 1.84 倍,并且在重复使用 3 次后光催化性能也无明显下降。所制备的 NiCoO₂/Ag₃PO₄ 复合材料具有较强的光催化活性和稳定性,有望广泛应用于印染废水处理。

关键词: 磷酸银;镍钴氧化物;光催化;Z 型异质结;降解

中图分类号: TB33

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2025)01-0001-09

引文格式: 江琦,林萍,吴小平,等. NiCoO₂/Ag₃PO₄ 异质结的制备及其光催化性能分析[J]. 浙江理工大学学报(自然科学),2025,53(1):1-9.

Reference Format: JIANG Qi, LIN Ping, WU Xiaoping, et al. Preparation of NiCoO₂/Ag₃PO₄ heterojunction and analysis of its photocatalytic properties[J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University,2025,53(1):1-9.

Preparation of NiCoO₂/Ag₃PO₄ heterojunction and analysis of its photocatalytic properties

JIANG Qi, LIN Ping, WU Xiaoping, CUI Can

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

Abstract: Silver phosphate (Ag₃PO₄) commonly suffers from high carrier recombination rates, severe photocorrosion, and relatively large particle size, greatly limiting its photocatalytic performance. To enhance the photocatalytic properties of Ag₃PO₄, heterojunction construction was employed to facilitate carrier separation. The material NiCoO₂/Ag₃PO₄ compounding Ag₃PO₄ and nickel cobalt oxide (NiCoO₂) was prepared by using an *in situ* deposition method. The composition, microstructure, and optical properties of the material were characterized and analyzed by using techniques such as X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscope (TEM), photoluminescence (PL) and ultraviolet-visible diffuse reflection spectrum (UV-vis DRS). The composite material NiCoO₂/Ag₃PO₄ was evaluated for its photocatalytic efficiency by using methyl orange (MO) as a model pollutant. The results indicated that the Ag₃PO₄ nanoparticles presented an average diameter of approximately 16 nm in the composite material NiCoO₂/Ag₃PO₄ and they were evenly attached to the surface of nanoflower-shaped NiCoO₂, forming a Z-scheme heterojunction. The absorption edge of the heterojunction underwent a redshift, leading to a significant enhancement in photoelectrochemical performance. The photocatalytic performance of the heterojunction was notably improved, with the

收稿日期: 2024-01-22 网络出版日期: 2024-06-12

基金项目: 浙江省自然科学基金项目(LHZSD24E020001)

作者简介: 江琦(1999—),男,浙江衢州人,硕士研究生,主要从事光催化材料的研究。

通信作者: 崔灿, E-mail: cuican@zstu.edu.cn

degradation rate of MO under full-spectrum irradiation being that of NiCoO_2 and 1.84 times that of Ag_3PO_4 . Furthermore, the photocatalytic performance showed no dramatic decline after repeated use for three times. The prepared composite material $\text{NiCoO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ exhibits strong photocatalytic activity and stability, making it promising for wide applications in the treatment of dyeing wastewater.

Key words: Ag_3PO_4 ; NiCoO_2 ; photocatalyst; Z-scheme heterojunction; degradation

0 引言

含有染料、油剂、助剂等有机物质的印染废水若直接排放,将产生水质恶化、土壤和地下水污染、生态系统破坏等问题^[1-3]。印染废水中的染料、油剂、助剂等有机污染物具有含量大、毒性强、色度深、碱性大、抗热性、不易分解等特点,使得传统处理技术如物理处理、化学处理以及生物处理等很难高效且经济地去除这些有机污染物^[4]。光催化氧化法具有反应条件温和、适用范围广、经济成本低、无二次污染、可重复使用等优点,受到研究者的广泛关注,表现出广阔的发展前景。

磷酸银(Ag_3PO_4)制备简单、形貌可控、带隙窄(2.45 eV),在可见光照射下具有良好的光催化活性,在光催化领域受到越来越多的关注^[5-7]。然而,常规方法制备的 Ag_3PO_4 在光催化中却存在以下问题:a) Ag_3PO_4 的粒径较大(0.5~2.0 μm),载流子的传输路径长,到达催化剂表面的载流子少,导致催化活性低;b) Ag_3PO_4 含有贵金属,制备成本昂贵;c) Ag_3PO_4 中的光生电子会将 Ag^+ 还原成 Ag^0 ,易产生严重的光腐蚀现象。为了解决这些问题,研究者们做出了许多努力,如通过控制形貌和尺寸来提高反应位点数量,合理设计 Ag_3PO_4 与其他半导体、金属颗粒与碳材料结合形成异质结构等。Li 等^[8]在富含氧空位的 TiO_2 上负载了超细、均匀的 Ag_3PO_4 纳米颗粒, Ag_3PO_4 纳米颗粒平均粒径小至 2.6 nm,所得复合材料在光催化降解污染物的活性有所提高,同时减少了 49% 的 Ag 负载量。Cui 等^[9]报道了一种将 Ag_3PO_4 纳米颗粒快速组装到三维石墨烯气凝胶中的方法,所得复合材料在可见光下具有高效的光催化水分解产氧性能。

研究表明, Ag_3PO_4 与其他半导体复合可以使其光催化活性与稳定性得到有效提高^[10-11]。镍钴氧(NiCoO_2)是一种典型的双金属氧化物,其作为 Ag_3PO_4 的支撑材料有如下优势:a)可以通过改变镍钴比来调控形貌,制备如纳米花等具有较大比面积的纳米结构;b)纳米花较大的比表面积和孔隙结构有利于 Ag_3PO_4 均匀沉积并减小 Ag_3PO_4 颗粒

尺寸;c) NiCoO_2 具有合适的能带位置,可以与 Ag_3PO_4 相匹配构建 Type-II 型异质结或 Z 型异质结。综上所述,将 NiCoO_2 和 Ag_3PO_4 复合构建异质结,有望有效提高复合材料的光催化活性。此外,基于 NiCoO_2 的孔隙结构,不仅能实现 Ag_3PO_4 纳米颗粒在其表面的均匀沉积,还能有效控制 Ag_3PO_4 纳米颗粒的尺寸。

针对 Ag_3PO_4 高载流子复合率、严重的光腐蚀和相对较大的颗粒尺寸等问题,本文提出通过构建异质结来促进载流子分离,从而增强 Ag_3PO_4 光催化性能的策略。首先采用水热法合成纳米花状的 NiCoO_2 前驱体,随后在 300 $^\circ\text{C}$ 的空气中退火 2 h,得到 NiCoO_2 纳米花;通过原位沉积法在 NiCoO_2 纳米花上沉积 Ag_3PO_4 ,最终形成 $\text{NiCoO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 复合材料。运用 XRD、SEM、TEM、XPS 和 PL 等表征方法,剖析 $\text{NiCoO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 复合材料的微观结构、微观形貌、降解性能与机理。本文所制备的 $\text{NiCoO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 复合材料将在光催化处理印染废水领域中具有良好的应用前景。

1 实验部分

1.1 实验材料

六水合物硝酸镍($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、六水合物硝酸钴($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、尿素($\text{CN}_2\text{H}_4\text{O}$)、无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$)、硝酸银(AgNO_3)、磷酸氢二钠(Na_2HPO_4)均购自上海麦克林生化有限公司。使用的所有试剂均为分析纯度,没有进行二次纯化。

1.2 NiCoO_2 的制备

取 8 mmol 的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、2 mmol 的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 3.97 g 的 $\text{CN}_2\text{H}_4\text{O}$ 溶解于 80 mL 无水乙醇中,形成混合溶液;然后将混合溶液倒入一个内衬聚四氟乙烯的 100 mL 不锈钢高压反应釜中,将反应釜放置于烘箱之中,调节烘箱温度至 120 $^\circ\text{C}$,并维持反应 6 h;待烘箱冷却至 25 $^\circ\text{C}$,将溶液倒入离心管中,使用高速离心机离心,将每一次离心后的上清液倒入废液桶中,保留下沉淀物,并用去离子水和无水乙醇对所得沉淀物冲洗 4 次;最后,将装有沉淀物的离心管放置于 60 $^\circ\text{C}$ 的烘箱中干燥 12 h,

得到浅绿色的 NiCoO_2 前驱体。将前驱体在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 的空气中退火 2 h , 即得到黑色的 NiCoO_2 粉末。

1.3 $\text{NiCoO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 复合材料的制备

采用原位沉积法制备 $\text{NiCoO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 复合材料。具体步骤包括: 将 0.24 mmol 的 NiCoO_2 粉末分散于去离子水和无水乙醇的混合溶液 (100 mL 去离子水和 100 mL 无水乙醇) 中, 在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 下剧烈搅拌 30 min , 待 NiCoO_2 粉末均匀分散后, 形成 NiCoO_2 溶液, 待用; 随即取 0.72 mmol 的 AgNO_3 , 溶解于 20 mL 去离子水中, 形成 AgNO_3 溶液, 待用; 将制备好的 AgNO_3 溶液以 $3\text{ s } 1$ 滴的速率滴入到 NiCoO_2 溶液中, 在滴加过程中持续剧烈搅拌, 使其形成混合溶液, 标记为 A, 待用; 取 0.24 mmol 的 Na_2HPO_4 溶解于 20 mL 去离子水中, 形成 Na_2HPO_4 溶液, 同时将混合溶液转移至黑暗环境中; 随后将刚刚制备好的 Na_2HPO_4 溶液以 $7\text{ s } 1$ 滴的速率滴入 A 中, 在滴加过程中持续剧烈搅拌, 使其形成混合溶液, 标记为 B。待 Na_2HPO_4 溶液滴加完毕后, 继续在暗态避光条件下剧烈搅拌 60 min ; 然后将 B 倒入离心管中, 使用高速离心机离心, 将每一次离心后的上清液倒入废液桶中, 保留下沉淀物, 并用去离子水和无水乙醇对所得沉淀物冲洗 4 次; 最后, 将装有沉淀物的离心管放置于 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 的真空干燥箱中干燥 12 h , 即可得到黄黑色沉淀, 标记为 $\text{NiCoO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 。

1.4 光催化降解实验

采用全光谱照射下降解 MO 溶液来评估催化剂的光催化活性。具体过程如下: 首先取 30 mg 光催化剂, 倒入装有 100 mL 的 10 mg/L MO 的双层夹套烧杯中; 将烧杯放置于超声机中超声 5 min , 超声结束后将其转移至光反应器中; 打开搅拌器开关, 使溶液在暗态避光条件下搅拌 30 min 以达到吸附-脱附平衡; 打开氙灯与散热器电源进行光催化反应, 控制溶液温度在 $15\text{ }^\circ\text{C}$, 并定时取样; 光催化反应结束后, 使用微型离心机以 3000 r/min 转速对混合液离心 3 min 以除光催化剂; 最后, 用胶头滴管取 3 mL 上层清液于比色皿中, 将比色皿放置于紫外分光光度计中并打开仪器电源, 待仪器准备就绪后, 测量 MO 溶液在其最大吸收波长 (464 nm) 下的吸光值。

1.5 测试与表征

采用 X 射线衍射仪 (XRD, Bruker D8 Discover) 进行晶体结构测定, 工作电压 40 kV , 工作电流 30 mA 。采用场发射扫描电子显微镜 (SEM, Hitachi S-4800) 对样品的表面形貌进行表征。采用

高分辨率透射电子显微镜 (TEM, JEM-2100) 对样品的微观结构进行分析。采用 X 射线光电子能谱仪 (XPS, Kratos Axis Ultra system) 测定样品的化学组成, 结合能的值以碳 $\text{C } 1\text{ s}$ (284.8 eV) 峰进行校正。通过紫外-可见分光光度计 (UV-vis DRS, Shimadzu UV-2600) 测定样品的光吸收性能。通过稳态瞬态荧光光谱仪 (PL, PicoQuant Fluo Time300) 和电化学工作站 (EIS, I-t, VersaSTAT4) 测试样品载流子的分离效率与转移速率。

2 结果与讨论

2.1 NiCoO_2 、 Ag_3PO_4 和 $\text{NiCoO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 的微观组成和结构分析

图 1 为 NiCoO_2 、 Ag_3PO_4 和 $\text{NiCoO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 复合材料的 XRD 图谱。 NiCoO_2 在 37.3° 、 43.3° 、 63.0° 、 75.5° 、 79.6° 处的特征衍射峰分别对应立方相 NiCoO_2 (JCPDS, No. 10-0188)^[12] 的 (111)、(200)、(420)、(311) 和 (222) 晶面。 Ag_3PO_4 在 20.9° 、 29.7° 、 33.3° 、 36.6° 、 42.5° 、 47.8° 、 52.7° 、 55.0° 、 57.3° 、 61.6° 、 69.9° 、 71.9° 、 73.8° 处的特征衍射峰分别对应体心立方相 Ag_3PO_4 (JCPDS, No. 06-0505) 的 (110)、(200)、(210)、(211)、(220)、(310)、(222)、(320)、(321)、(400)、(420)、(421)、(420)、(332) 晶面。在 $\text{NiCoO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 复合材料的衍射图中, NiCoO_2 和 Ag_3PO_4 对应的特征峰均清晰可见, 且无其他杂峰, 表明制得产物为纯的 NiCoO_2 和 Ag_3PO_4 。

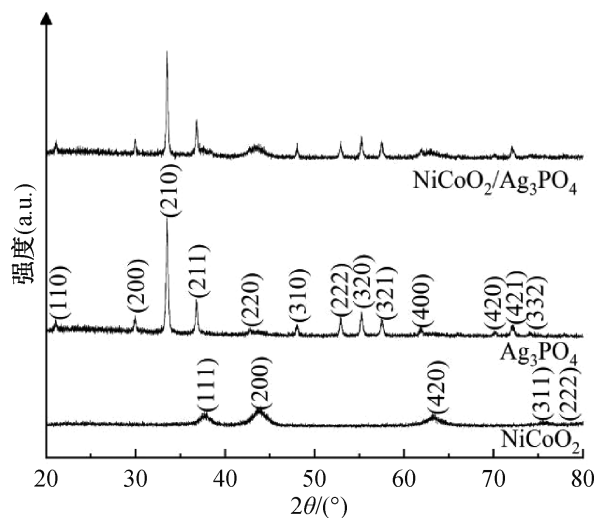


图 1 NiCoO_2 、 Ag_3PO_4 和 $\text{NiCoO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 复合材料的 XRD 图

图 2(a) 为 NiCoO_2 的 SEM 图, 从图中可以看出: 制备的 NiCoO_2 样品为纳米花状, 由大量表面光滑的花瓣状片组成, 花瓣状片的平均厚度约为 20 nm 。图 2(b) — (d) 分别为 $\text{NiCoO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 的 SEM、TEM 和 HRTEM 图。从图 2(b) 中可以看

出: Ag_3PO_4 均匀分布在 NiCoO_2 纳米花上,但在纳米花空隙中还存在少量 Ag_3PO_4 大颗粒,粒径约为 50~100 nm。从图 2(c)中可以看出: NiCoO_2 花瓣状片上均匀分布着高密度的 Ag_3PO_4 小颗粒,颗粒尺寸在 16 nm 左右。从图 2(d)中可以看出:

0.2115 nm 的晶格条纹对应于 NiCoO_2 的(200)晶面,0.248 nm 的晶格条纹对应于 Ag_3PO_4 的(211)晶面。以上微观形貌表征表明,高密度 Ag_3PO_4 纳米颗粒均匀分布于 NiCoO_2 纳米花上, NiCoO_2 与 Ag_3PO_4 紧密接触。

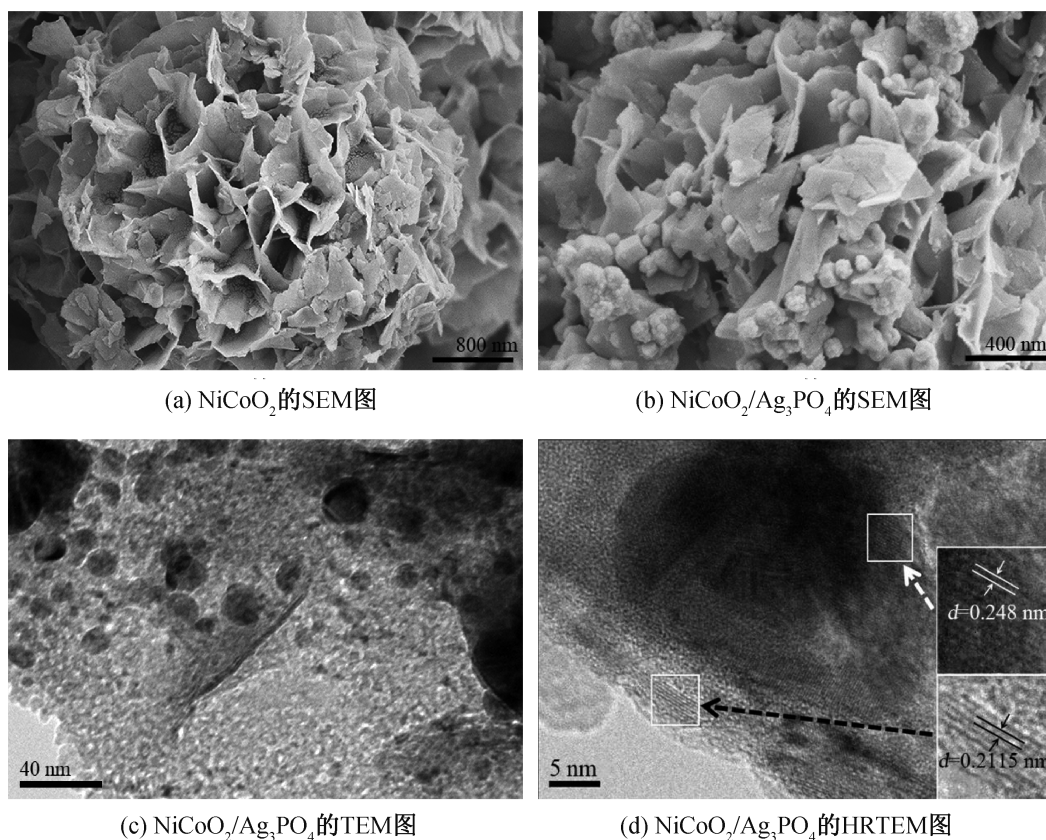


图 2 NiCoO_2 、 Ag_3PO_4 和 $\text{NiCoO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 复合材料的 SEM 图、TEM 图和 HRTEM 图

NiCoO_2 、 Ag_3PO_4 和 $\text{NiCoO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 复合材料的 XPS 图谱如图 3 所示。图 3(a)显示: $\text{Ni}(\text{III})$ 和 $\text{Ni}(\text{II})$ 离子均明显被检测到,其中 856.33 eV 和 874.00 eV 的峰归属于 $\text{Ni}(\text{III})$; 854.10 eV 和 872.36 eV 的峰归属于 $\text{Ni}(\text{II})$ 。图 3(b)显示: $\text{Co}(\text{III})$ 和 $\text{Co}(\text{II})$ 离子均明显被检测到,其中 780.28 eV 和 795.09 eV 的峰归属于 $\text{Co}(\text{III})$; 781.97 eV 和 797.04 eV 的峰归属于 $\text{Co}(\text{II})$ 。Ni 和 Co 元素的 XPS 结果表明, NiCoO_2 可以提供多价 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ 和 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$,形成丰富的活性位点,有利于光催化反应^[13-14]。图 3(c)中 O 1s 高分辨率图谱经分峰后可以得到 3 个峰,其中结合能位于 529.75 eV 的峰对应于晶格氧(O_{lat});结合能位于 530.89 eV 的峰对应于羟基氧(O_{OH});结合能位于 532.92 eV 的峰对应于表面吸附氧(O_{O_2})。 O_{OH} 和 O_{O_2} 可以产生具有很强氧化性能的羟基自由基和过氧化氢,有利于光催化反应。图 3(d)显示:位于 368.04 eV 和 374.03 eV 的峰分别对应于 $\text{Ag } 3d_{5/2}$ 和 $\text{Ag } 3d_{3/2}$ 的结合能,而在 369.2 eV 和 375.8 eV 处未观察到峰,表明制备过程中没有 Ag^0 形成^[15]。XRD、SEM、TEM 与

XPS 结果表明, $\text{NiCoO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 复合材料中 NiCoO_2 和 Ag_3PO_4 共存,且两者之间已形成异质结。

2.2 NiCoO_2 、 Ag_3PO_4 和 $\text{NiCoO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 的光吸收性能与能带结构分析

图 4(a)为 NiCoO_2 、 Ag_3PO_4 和 $\text{NiCoO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 复合材料的 UV-vis DRS 光谱。在波长小于 530 nm 的范围内, Ag_3PO_4 与 $\text{NiCoO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 复合材料均有着较强的光吸收。在可见光区域, NiCoO_2 具有较宽的吸收光谱。与纯 Ag_3PO_4 相比, $\text{NiCoO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 复合材料在紫外-可见光吸收更强。光吸收测试表明 NiCoO_2 的引入可以增强复合材料的光吸收并扩宽复合材料的光吸收范围。根据 Kubelka-Munk 公式进行拟合计算,结果如图 4(b)所示: NiCoO_2 和 Ag_3PO_4 的禁带宽度分别为 1.65 eV 和 2.37 eV。 NiCoO_2 和 Ag_3PO_4 样品的莫特肖特基测试结果如图 5 所示: NiCoO_2 和 Ag_3PO_4 的导带(CB)电势 E_{CB} 分别为 -0.53 eV 和 0.56 eV。根据经验公式 $E_{\text{g}} = E_{\text{VB}} - E_{\text{CB}}$ 计算 NiCoO_2 和 Ag_3PO_4 的价带(VB)电势 E_{VB} ,结果分别为 1.12 eV 和 2.93 eV。

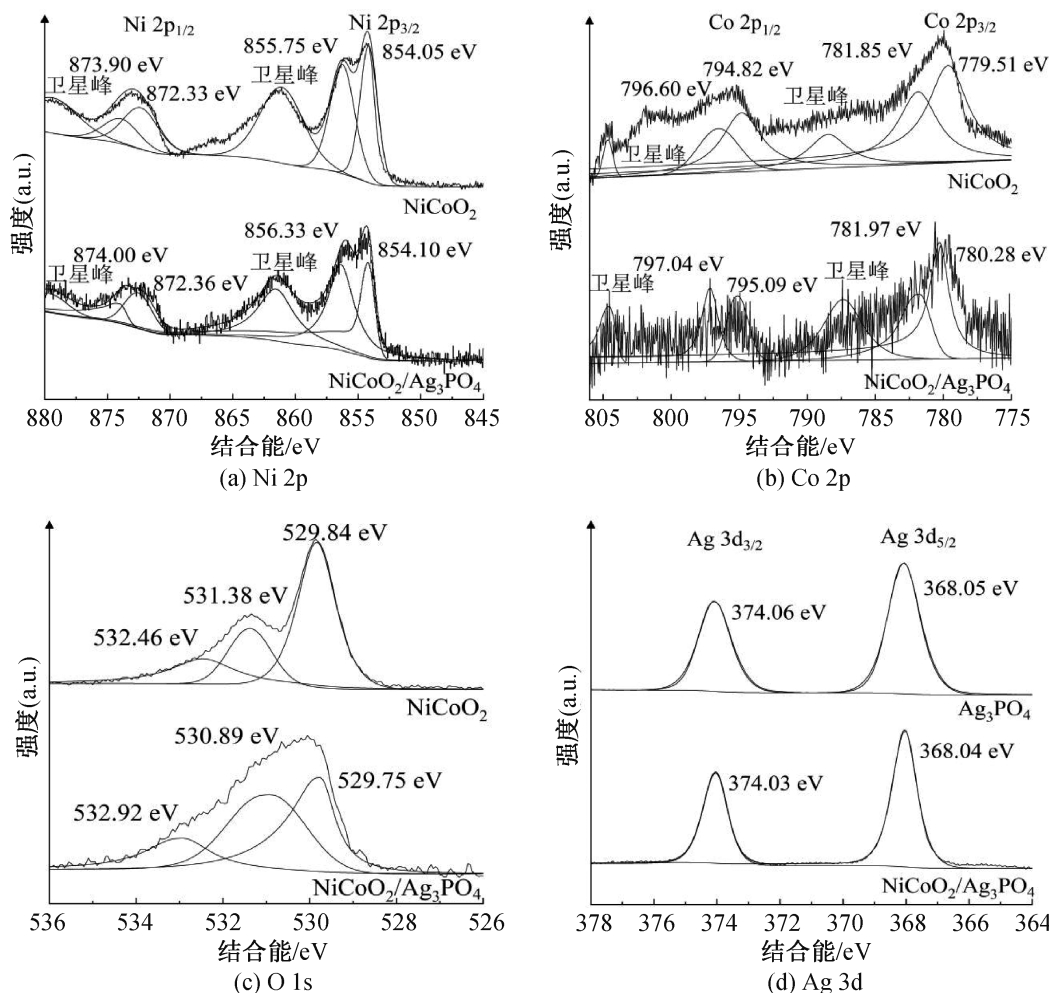


图 3 NiCoO_2 、 Ag_3PO_4 和 $\text{NiCoO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 复合材料的高分辨率 XPS 图谱

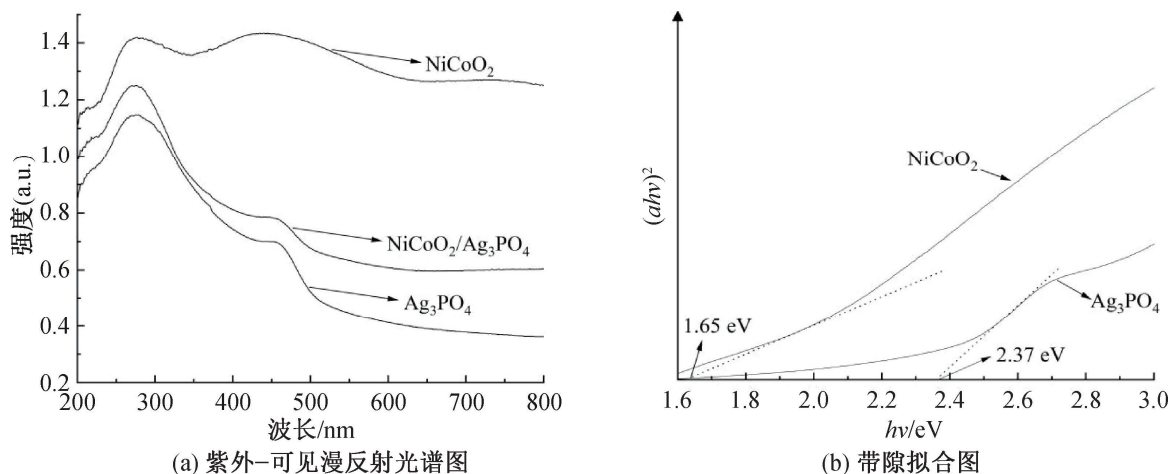


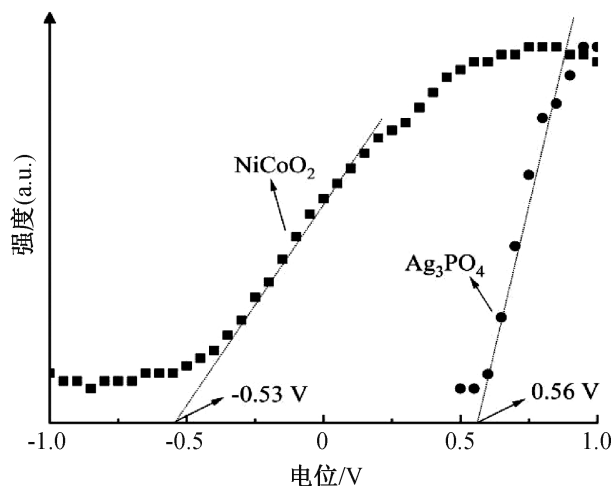
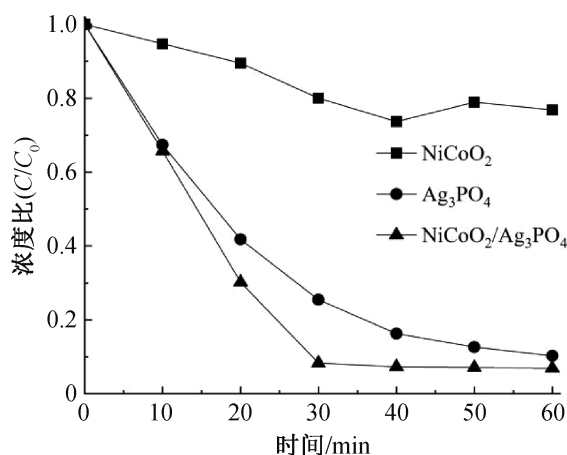
图 4 NiCoO_2 、 Ag_3PO_4 和 $\text{NiCoO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 复合材料的紫外-可见光谱图及带隙拟合图

2.3 NiCoO_2 、 Ag_3PO_4 和 $\text{NiCoO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 的光催化性能分析

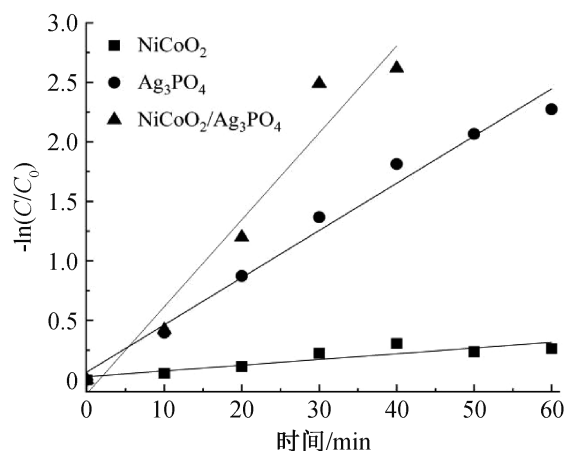
光催化降解 MO 的测试结果如图 6 所示。图 6(a)表明: $\text{NiCoO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 复合材料降解 MO 的光催化活性最高, 经过 40 min 的光照后降解了 93.7% 的 MO; Ag_3PO_4 降解 MO 的光催化活性次之, 经过 60 min 的光照后降解了 89.7% 的 MO; NiCoO_2 的光催化活性较差, 在 60 min 的光照后才降解了 23.2% 的 MO。通过公式 $-\ln(C/C_0) = kt$ 拟合出 MO 降解速率, 如图 6(b)所示, $\text{NiCoO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 复合材料的降解速率大约为 NiCoO_2 的 15.15 倍,

Ag_3PO_4 的 1.84 倍。图 6(c)为经过 3 个循环周期后, $\text{NiCoO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 复合材料对 MO 的降解效率仍在 89% 以上, 表明其具有良好的光催化稳定性。

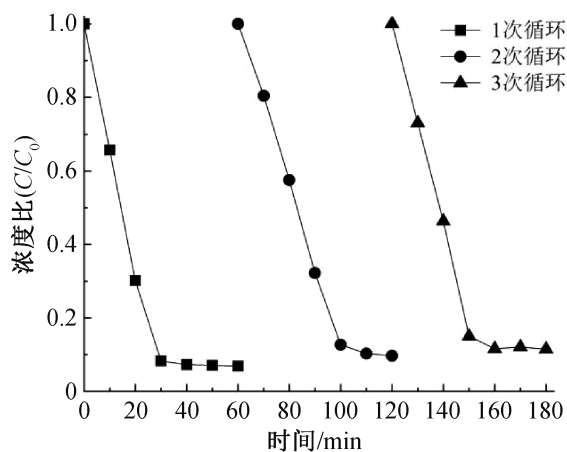
为了提出可能的光催化机理, 分别使用乙二胺四乙酸二钠 (EDTA-2Na)、对苯醌 (BQ) 与异丙醇 (IPA) 作为 h^+ 、 $\cdot\text{O}^{2-}$ 与 $\cdot\text{OH}$ 的捕获剂^[16]。从图 6(d)可以看出: 当 h^+ 捕获剂的存在时, MO 的光降解反应受到明显的抑制; 当 $\cdot\text{O}^{2-}$ 捕获剂的存在时, MO 的降解效率仅为 62%; 而加入 $\cdot\text{OH}$ 的捕获剂时抑制现象并不明显。以上结果表明, h^+ 与 $\cdot\text{O}^{2-}$ 是光催化降解中主要的活性基团。

图5 NiCoO_2 和 Ag_3PO_4 的莫特肖特基图

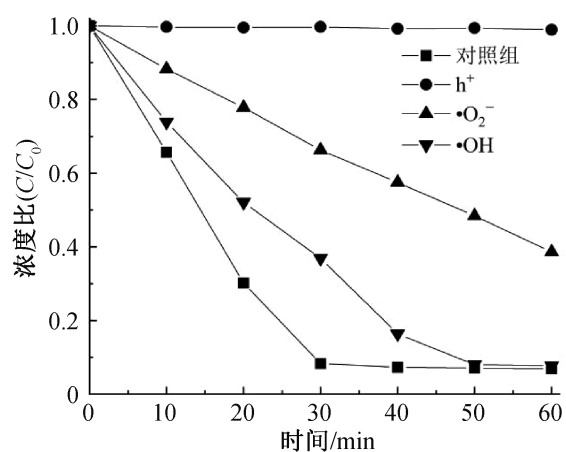
(a) MO降解曲线



(b) MO降解速率



(c) MO降解循环测试



(d) 活性基团捕获实验

图6 纯 NiCoO_2 、纯 Ag_3PO_4 和 $\text{NiCoO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 复合材料的光催化降解 MO 实验及捕获实验结果

图 7(b) 为材料的交流阻抗性能测试。通过 ZSimDemo 软件对 EIS 测试结果进行等效电路拟合, 将拟合后的数据结果列于表 1。其中, 溶液电阻用 R_s 表示, 样品与溶液间的电荷转移电阻用 R_{ct} 表示, 恒相位元件用 CPE 表示。从表 1 可知, $\text{NiCoO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 复合材料与其他样品相比, 其 R_{ct} 值最低, 表明复合材料表现出最快的光生载流子转移速率。

图 7(c) 和图 7(d) 为材料的瞬态光电流响应测试。从图 7(c) 可知, $\text{NiCoO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 复合材

2.4 NiCoO_2 、 Ag_3PO_4 和 $\text{NiCoO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 的光电性能分析

通过光致发光光谱测试、电化学交流阻性能测试以及瞬态光电流响应测试对材料光生载流子的分离和转移进行探究。图 7(a) 为 NiCoO_2 、 Ag_3PO_4 和 $\text{NiCoO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 复合材料的光致发光谱图, Ag_3PO_4 的发光峰强度最高, 说明 Ag_3PO_4 中光生载流子复合严重, NiCoO_2 的引入明显降低了 $\text{NiCoO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 复合材料的发光强度, 表明在复合材料中光生载流子的复合得到明显的抑制^[17]。

料的瞬态光电流响应密度最高, 为 $16.99 \mu\text{A}/\text{cm}^2$; Ag_3PO_4 次之, 为 $5.25 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。从图 7(d) 可知, NiCoO_2 的瞬态光电流响应较弱, 为 $0.05 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。随着光照时间的延长, $\text{NiCoO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 复合材料的光电流响应密度表现出相对稳定的特性, 表明复合材料内部的光生载流子的分离效率与转移速率得到有效提升, 而 Ag_3PO_4 的光电流响应密度呈衰减趋势, 表明材料受到较为严重的光腐蚀^[18-19], 内部的光生载流子无法得到有效的分离。

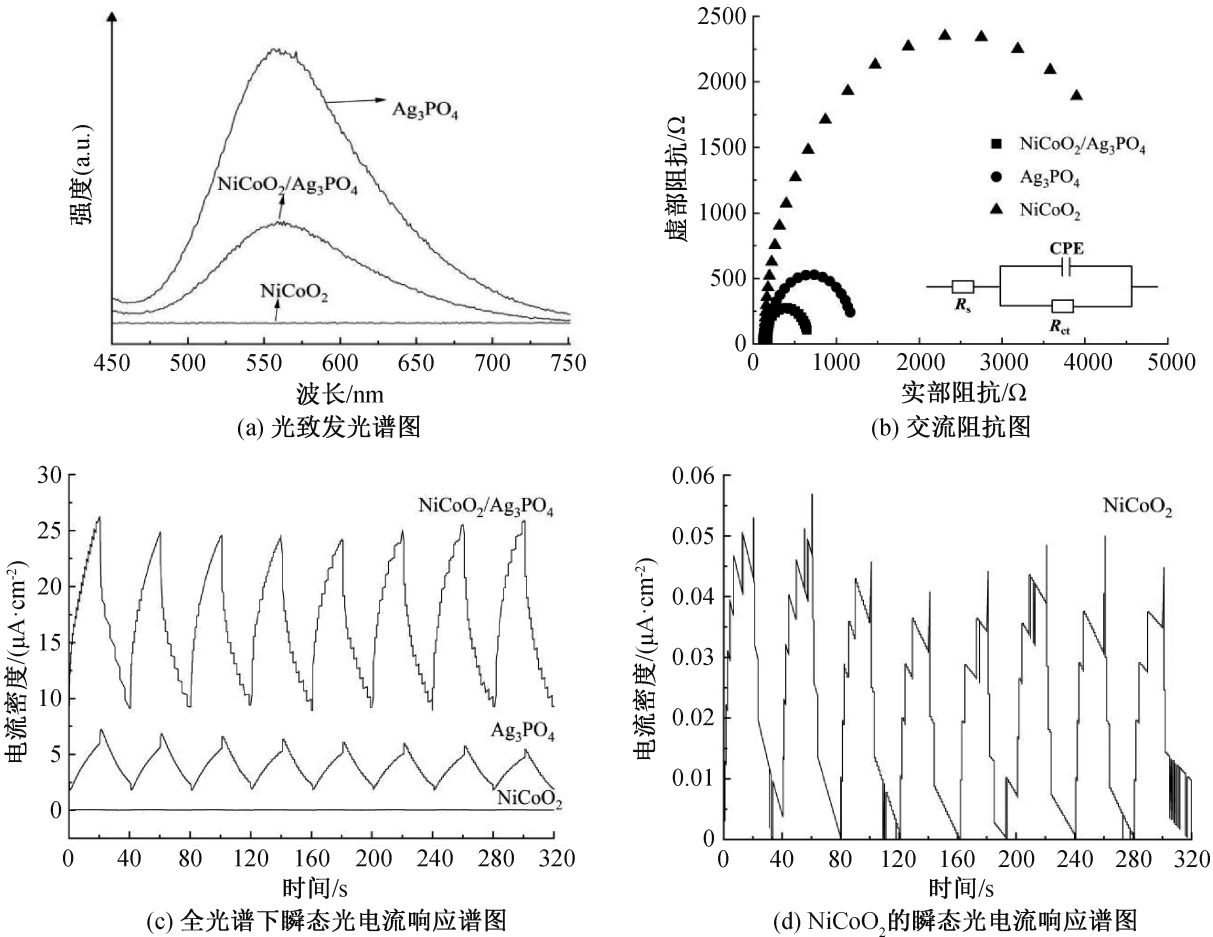


图 7 NiCoO₂、Ag₃PO₄ 和 NiCoO₂/Ag₃PO₄ 复合材料的光致发光谱图、交流阻抗图以及瞬态光电流响应谱图

表 1 电化学交流阻抗等效电路拟合数据

| 样品 | R_s/Ω | R_{ct}/Ω | $CPE\times 10^5/F$ |
|---|--------------|-----------------|--------------------|
| NiCoO ₂ | 137.1 | 4714.0 | 1.69 |
| Ag ₃ PO ₄ | 166.0 | 1059.0 | 3.63 |
| NiCoO ₂ /Ag ₃ PO ₄ | 118.3 | 550.2 | 5.95 |

2.5 NiCoO₂/Ag₃PO₄ 的光催化反应机理分析

基于能带位置分析,发现 NiCoO₂ 和 Ag₃PO₄ 结合可能形成 Type-II 型异质结或 Z 型异质结。首先,假设 NiCoO₂/Ag₃PO₄ 中载流子传输符合 Type-II 异质结机制,如图 8(b)所示。由于 NiCoO₂ 的 E_{CB} 低于 Ag₃PO₄, Ag₃PO₄ 的 E_{VB} 高于 NiCoO₂, NiCoO₂ 的 CB 上的光生电子(e^-)转移到 Ag₃PO₄ 的 CB 上, Ag₃PO₄ 的 VB 上的光生空穴(h^+)转移到 NiCoO₂ 的 VB 上。因为 Ag₃PO₄ 的 E_{CB} 高于 $O_2/\cdot O_2^-$ 的标准氢电极电势(-0.33 eV),故 Ag₃PO₄ 的 CB 上的 e^- 无法将 O_2 还原为 $\cdot O_2^-$, 又因为 NiCoO₂ 的 E_{VB} 低于 $H_2O/\cdot OH$ 的标准氢电极电势(2.34 eV),故 NiCoO₂ 的 VB 上的 h^+ 同样也无法将 H_2O 氧化为 $\cdot OH$,这与图 6(d)活性基团捕获试验结果不相符,于是可以排除掉 Type-II 型异质结的可能性。进一步假设 NiCoO₂/Ag₃PO₄ 中载流子传输符合 Z-scheme 机制,如图 8(a)所示。

Ag₃PO₄ 的 CB 上的 e^- 会倾向跃迁到 NiCoO₂ 的 VB 上,与 NiCoO₂ 上的 h^+ 复合。由于 NiCoO₂ 的 E_{CB} 低于 $O_2/\cdot O_2^-$ 的标准氢电极电势, CB 上大量累积的 e^- 将 O_2 还原为具有较强氧化能力的 $\cdot O_2^-$, $\cdot O_2^-$ 将 MO 分子分解为 H_2O 和 CO_2 等小分子无机物。Ag₃PO₄ 的 E_{VB} 高于 $H_2O/\cdot OH$ 的标准氢电极电势, Ag₃PO₄ 的 VB 上的 h^+ 将 H_2O 氧化为 $\cdot OH$, $\cdot OH$ 将 MO 分子分解为 H_2O 和 CO_2 等小分子无机物。以上分析结果与活性基团捕获试验结果相符,表明 NiCoO₂ 和 Ag₃PO₄ 复合形成了 Z 型异质结。

3 结 论

本文通过构建异质结来促进载流子分离从而增强 Ag₃PO₄ 的光催化性能。首先先制备 NiCoO₂ 纳米花,然后采用原位沉积法在 NiCoO₂ 纳米花上原位沉积 Ag₃PO₄ 纳米颗粒制备得到 NiCoO₂/Ag₃PO₄ 复合材料,通过一些列表征与测试研究了复合材料对 MO 的降解性能与光催化机理。所得主要结论如下:

a)具有孔隙结构的 NiCoO₂ 纳米花有利于 Ag₃PO₄ 纳米颗粒均匀分布,减小 Ag₃PO₄ 纳米颗

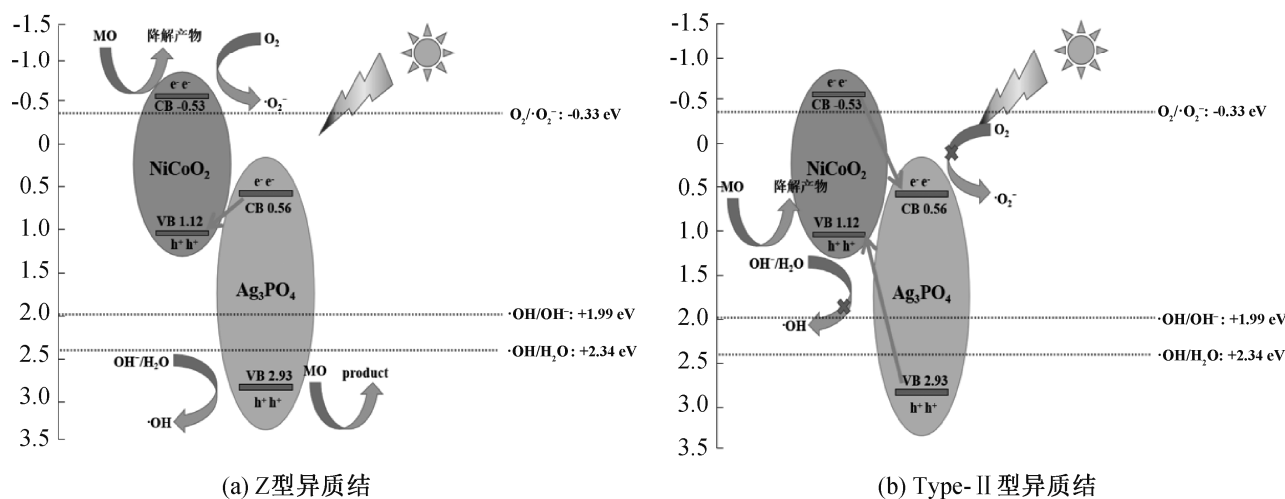


图 8 $\text{NiCoO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 复合材料降解 MO 的机理示意图

粒尺寸,制得的 Ag_3PO_4 纳米颗粒约为 16 nm,且结合 XRD 与 XPS 的结果可知, NiCoO_2 与 Ag_3PO_4 之间形成异质结结构,而非简单的机械混合。

b)UV-vis DRS 结果显示, NiCoO_2 的引入可以增强复合材料的光吸收强度并拓宽复合材料的光吸收范围。

c) $\text{NiCoO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 复合材料降解 MO 的速率是 NiCoO_2 的 15.15 倍, Ag_3PO_4 的 1.84 倍,并且在 3 次循环使用后光催化活性也无明显下降,表现出良好的稳定性。

d)PL、I-t 和 EIS 的结果显示, $\text{NiCoO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 复合材料中的光生载流子的分离效率与转移速率得到有效提升。

e) 结合捕获实验结果,推断出 $\text{NiCoO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 异质结类型为 Z 型异质结而非 Type-II 型异质结。

综上所述, NiCoO_2 与 Ag_3PO_4 之间形成 Z 型异质结,不仅促进了光生载流子的转移,增强了复合材料的氧化还原能力、光催化效率与稳定性,而且降低了制备成本。本文制备的 $\text{NiCoO}_2/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 复合材料有望广泛应用于印染废水处理。

参考文献:

- [1] Qiu H X, Yamamoto A, Yoshida H. Gallium oxide assisting Ag-loaded calcium titanate photocatalyst for carbon dioxide reduction with water[J]. ACS Catalysis, 2023, 13(6): 3618-3626.
- [2] Qi Y, Zhang J W, Kong Y, et al. Unraveling of cocatalysts photodeposited selectively on facets of BiVO_4 to boost solar water splitting[J]. Nature Communications, 2022, 13: 484.
- [3] Shi X W, Dai C, Wang X, et al. Protruding Pt single-sites on hexagonal ZnIn_2S_4 to accelerate photocatalytic hydrogen evolution[J]. Nature Communications, 2022, 13: 1287.

- [4] Wu Y, Wang H, Tu W G, et al. Construction of hierarchical 2D-2D $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{S}_6$ /fluorinated polymeric carbon nitride nanosheets photocatalyst for boosting photocatalytic degradation and hydrogen production performance[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 233: 58-69.
- [5] Zhu P F, Hu M, Duan M, et al. High visible light response Z-scheme $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{ZnO}$ composite photocatalyst for efficient degradation of tetracycline hydrochloride: Preparation, properties and mechanism[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 840: 155714.
- [6] Miao X L, Yue X Y, Ji Z Y, 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.
- [7] Chen G D, Sun M, Wei Q, et al. Ag_3PO_4 /graphene-oxide composite with remarkably enhanced visible-light-driven photocatalytic activity toward dyes in water[J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, 244/245: 86-93.
- [8] Li Y, Wang P F, Huang C P, et al. Synthesis and photocatalytic activity of ultrafine Ag_3PO_4 nanoparticles on oxygen vacated TiO_2 [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 205: 489-497.
- [9] Cui C, Li S, Qiu Y W, et al. Fast assembly of Ag_3PO_4 nanoparticles within three-dimensional graphene aerogels for efficient photocatalytic oxygen evolution from water splitting under visible light[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 200: 666-672.
- [10] Shao B B, Liu X J, Liu Z F, et al. A novel double Z-scheme photocatalyst $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{Bi}_2\text{O}_3$ with enhanced visible-light photocatalytic performance for antibiotic degradation[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 368: 730-745.
- [11] Wang B, Li Z, Ma H X, et al. Dynamic construction of self-assembled supramolecular $\text{H}_{12}\text{SubPcB-OPhCOOH}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ S-scheme arrays for visible photocatalytic oxidation of antibiotics[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2022, 318: 121882.
- [12] Gong S H, Wang B Q, Xue Y, et al. NiCoO_2 and polypyrrole decorated three-dimensional carbon nanofiber network with coaxial

- cable-like structure for high-performance supercapacitors [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 628: 343-355.
- [13] Hu X Y, Wan C B, Meng X H, et al. Porous NiCoO_2 nanospheres encapsulated in nitrogen-doped carbon shell achieving high energy storage for aqueous supercapacitors and zinc-ion batteries [J]. *Applied Surface Science*, 2022, 582: 152456.
- [14] Chen F F, Chen J B, Li L Y, et al. $\text{G-C}_3\text{N}_4$ microtubes@ CoNiO_2 nanosheets p-n heterojunction with a hierarchical hollow structure for efficient photocatalytic CO_2 reduction [J]. *Applied Surface Science*, 2022, 579: 151997.
- [15] 李靖, 程凯, 杨超思, 等. $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ag-BiVO}_4$ 的制备及其可见光光催化降解盐酸四环素研究[J]. *安全与环境学报*, 2023, 23(6): 2101-2110.
- [16] 陈龙, 吴小平, 崔灿. $\alpha\text{-FeOOH}$ 与 Ag_3PO_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.
- [17] Chen J M, Chen X J, Li N, et al. Enhanced photocatalytic activity of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ induced by the synergistic effect of doping and heterojunction [J]. *Ceramics International*, 2021, 47(14): 19923-19933.
- [18] Cai T, Wang L L, Liu Y T, et al. $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ti}_3\text{C}_2$ MXene interface materials as a Schottky catalyst with enhanced photocatalytic activities and anti-photocorrosion performance [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 239: 545-554.
- [19] Shi W L, Guo F, Yuan S L. In situ synthesis of Z-scheme $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{CuBi}_2\text{O}_4$ photocatalysts and enhanced photocatalytic performance for the degradation of tetracycline under visible light irradiation [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 209: 720-728.

(责任编辑:刘国金)