

氧化石墨烯固定 Ag_3PO_4 光催化降解染料 罗丹明的机理研究

张 杰¹, 杨忠林², 黄鹤勇¹, 孟祥天¹, 黄钰彪¹

(1. 南京师范大学分析与测试中心, 江苏 南京 210023)

(2. 中石化南京化工研究院有限公司, 江苏 南京 210048)

[摘要] 采用氧化石墨烯(GO)固定 Ag_3PO_4 , 制备了一系列 $\text{Ag}_3\text{PO}_4\text{-GO}$ (0.5%), $\text{Ag}_3\text{PO}_4\text{-GO}$ (1%), $\text{Ag}_3\text{PO}_4\text{-GO}$ (1.5%), $\text{Ag}_3\text{PO}_4\text{-GO}$ (2%) 等复合光催化剂, 并作为光催化剂降解染料罗丹明 B, 研究结果表明: GO 固载的 Ag_3PO_4 催化剂的禁带宽度约为 2.39 eV, 并未受到 GO 显著影响. 在可见光照射下, GO 的含量对催化效果有影响, GO 含量约 1% 时, 具有最佳的光催化转化效率. 溶液为中性 (pH = 7) 或弱酸性 (pH = 5) 时的光催化效果最佳, 并且溶液的浓度越低光催化的速率越快. GO 固定的催化剂 $\text{Ag}_3\text{PO}_4\text{-GO}$ (1%) 能够促进光生电子的产生, 从而显著提高了催化剂的活性和催化稳定性.

[关键词] 氧化石墨烯, Ag_3PO_4 , 可见光, 罗丹明 B

[中图分类号] O643.3 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1001-4616(2018)03-0065-05

Study on Degradation of Rhodamine by Graphite Oxide- Ag_3PO_4

Zhang Jie¹, Yang Zhonglin², Huang Heyong¹, Meng Xiangtian¹, Huang Yubiao¹

(1. Center of Analysis and Testing, Nanjing Normal University, Nanjing 210023, China)

(2. Research Institute of Nanjing Chemical Industry Co., Ltd SINOPEC, Nanjing 210048, China)

Abstract: The objective of this investigation was to synthesize the graphite oxide- Ag_3PO_4 ($\text{Ag}_3\text{PO}_4\text{-GO}$) composite and study its degradation properties of rhodamine (RhB). Therefore, a series of visible-light-driven GO- Ag_3PO_4 catalysts with different GO contents, mainly including $\text{Ag}_3\text{PO}_4\text{-GO}$ (0.5%), $\text{Ag}_3\text{PO}_4\text{-GO}$ (1%), $\text{Ag}_3\text{PO}_4\text{-GO}$ (1.5%) and $\text{Ag}_3\text{PO}_4\text{-GO}$ (2%), was successfully synthesized and applied for degradation of RhB. The results showed that the band gap was approximately 2.39 eV, which was not affected by the addition of GO. Furthermore, the catalyst, $\text{Ag}_3\text{PO}_4\text{-GO}$ (1%), showed the best photocatalytic activity with a pH range from 5 to 7. Additionally, the degradation rates correlated negatively with the initial concentrations of RhB. Ag^+ on the GO surfaces might capture photoelectron e^- , which would favor Ag_3PO_4 to separate e^- and h^+ under visible light irradiation, and significantly enhanced the photocatalytic activity and stability.

Key words: graphite oxide, Ag_3PO_4 , visible light, rhodamine B

随着现代科技的进步, 印染技术越来越发达, 但是染料不断地排放至环境体系中, 并出现累积的趋势, 对环境带来的危害越来越大^[1-2]. 传统的物理化学手段、及生物处理技术很难完全去除环境中的染料^[3]. 因此, 环境工作者一直致力于寻找新型的催化降解技术去除废水中的染料类有机污染物.

最近 10 年来的研究发现, 银基半导体禁带宽度窄^[4], 半导体 Ag_3PO_4 具有较好的可见光催化活性, 作为一种代表性新型光催化剂, 其可见光波长大于 420 nm 时, 水光解制氧的量子产率达到 90%, 远远领先于其它可见光催化剂^[5]. 相应地, 已经制备出各种 Ag- Ag_3PO_4 异质光催化剂, 其主要包括菱形十二面体、立方体、四面体及二十四面体 Ag_3PO_4 等^[6]. 进而, 以密度泛函理论为依据, 计算得到了 Ag_3PO_4 (100), (111) 等各个晶面的表面自由能, 并分析研究了他们应用于光催化的实际可能性^[7-9]. 但是, Ag_3PO_4 的稳定性

收稿日期: 2017-12-28.

基金项目: 国家自然科学基金 (41501239).

通讯联系人: 杨忠林, 博士, 高级工程师, 研究方向: 有机污染物废水的催化转化与降解. E-mail: yangzl.nhgs@sinopec.com

差,其应用于实际光催化反应的发展受到限制。

据文献报道,碳纳米材料具有大的比表面积、优良的热传导性能及良好的电子传递性能等优异特征^[10]。另外,碳材料优异的电子传导性可以加速光生电子(e^-)与空穴(h^+)的分析^[11],从而增加活性自由基产生的概率,将半导体催化剂与碳纳米管、石墨烯、氧化石墨烯(GO)等材料复合能有效地提高 Ag_3PO_4 的光催化活性。因此,本文按照文献[12]方法将 Ag_3PO_4 固定于氧化石墨烯(GO)表面,并以罗丹明 B 为代表性有机染料,研究氧化石墨烯固载催化剂 Ag_3PO_4 的光催化效果,系统考察不同的 pH 和不同初始浓度对光催化剂活性的影响。

1 实验部分

1.1 氧化石墨烯(GO)的制备

所有化学试剂均为分析纯, $AgNO_3$ 、 Na_2HPO_4 等从南京试剂股份有限公司获得;石墨粉采购于天源达石墨有限公司。根据文献报道^[13],以石墨粉为原材料,采用 Hummers 方法合成氧化石墨烯(GO)^[14],具体操作过程是:在冰水浴的条件下,分别将 1 g 和 0.5 g $NaNO_3$ 加入到 25 mL 质量分数为 98%的冰浴浓硫酸中,搅拌 0.5 h 后,缓慢加入 3 g $KMnO_4$,反应 1 h。随后,置于 40 °C 水浴中反应 0.5 h,并滴加 30 mL 去离子水和 6 mL 30% 双氧水。采用抽滤方式去除溶液,并取用适量的 5% HCl 溶液和去离子水进行多次洗涤至中性。最后置于干燥箱中 55 °C 干燥 6 h,得到氧化石墨烯(GO)。

1.2 氧化石墨烯 Ag_3PO_4 -GO 的制备

按 $AgNO_3$ 和 Na_2HPO_4 的摩尔比为 1:3 反应制取 Ag_3PO_4 并固载于 GO 表面。称取 4.476 8 g Na_2HPO_4 溶于 50 mL 蒸馏水中,制成溶液 A;称取 6.370 1 g $AgNO_3$ 溶于 50 mL 蒸馏水中,制成溶液 B。在超声分散辅助下,取体积为 0.385 mL、0.770 mL、1.540 mL、3.860 mL 的 GO 溶液(浓度为 $0.006\ 5\ g\ mL^{-1}$)依次加入至锥形瓶中,然后蒸馏水稀释到 12.0 mL。磁力搅拌条件下,分别加入 5 mL 溶液 B,搅拌 12 h,控制在 0.5 h 内逐滴滴加 5.0 mL 溶液 A,继续搅拌 1 h,将所得固体过滤、洗涤,于 60 °C 下烘干,得到 GO 含量分别为 0.5%、1%、1.5%、2%的 Ag_3PO_4 。不添加 GO 作为对照实验。

1.3 催化剂 Ag_3PO_4 -GO 的光催化活性性能

1.3.1 催化剂 Ag_3PO_4 -GO 的紫外漫反射特征

采用 Varian 公司的 Cary5000 型紫外-可见光谱仪(UV-Vis DRS)对制备的样品进行不同波长的光吸收性能分析。

1.3.2 催化剂 Ag_3PO_4 -GO 的光催化降解罗丹明测试

以 500 W 高压汞灯为可见光光源进行光催化降解罗丹明 B 的性能评价测试分析。光催化降解过程为:取体积为 30 mL 浓度为 $0.007\ 5\ g/L$ 的罗丹明 B 溶液于 5 个规格相同的玻璃烧杯中,分别加入 25 mg 5 种不同催化剂,于暗处磁力搅拌 30.0 min,使其达到吸附-脱附平衡。随后,于烧杯顶部盖上一表面皿以隔绝紫外光,以 500 W 的高压汞灯作为光源照射 30.0 min,实验过程中每隔 5 min 用滴管取样 3.0 mL 溶液,将溶液高速离心后取上清液测定罗丹明 B 的浓度。用紫外-可见光谱仪测其吸收曲线,测定波长 554 nm 处的吸光度值。

1.3.3 pH 及初始浓度对 Ag_3PO_4 -GO 光催化降解罗丹明 B 的影响

取体积为 30 mL 浓度为 $0.007\ 5\ g/L$ 的罗丹明 B 溶液置于烧杯中,并于各个烧杯中加入 25 mg Ag_3PO_4 -GO(1%),随后将溶液 pH 分别调至 3、5、7、9、11;初始浓度对光催化降解实验设置为:pH 等于 7 的条件,初始浓度分别为 $0.015\ g/L$ 、 $0.01\ g/L$ 、 $0.007\ 5\ g/L$ 、 $0.005\ g/L$ 。所有烧杯顶部盖上一表面皿以隔绝紫外光,以 500 W 的高压汞灯作为光源照射 30.0 min,每隔 5 min 取一次样,按照前述方法测定吸光度值。

1.3.4 催化剂 Ag_3PO_4 -GO 的稳定性评价测试

在 pH 等于 7 的条件下,罗丹明 B 浓度为 $0.005\ g/L$,加入 25 mg Ag_3PO_4 -GO(1%)对照组实验只加入相同量的 Ag_3PO_4 ,以 500 W 的高压汞灯作为光源照射 30.0 min 后,完成光催化反应,高速离心弃去上清液。再次以同样条件,重复催化降解实验 6 次,并每次测定吸光度值,计算催化转化率。

2 结果与讨论

2.1 Ag_3PO_4 固定于不同含量氧化石墨烯表面的紫外漫反射特征

应用 UV-Vis DRS 对固载的催化剂进行不同波长的光吸收性能分析,其漫反射结果如图 1 所示. 催化剂 Ag_3PO_4 的吸收主要集中在紫外区域,但是在可见光区有一定程度的吸收. 对比纯的 Ag_3PO_4 可得,用 GO 固定的 Ag_3PO_4 在 530 nm~800 nm 的吸收强度高于纯的 Ag_3PO_4 ,并且 GO 的含量越高,其吸收强度也越高. 根据禁带宽度^[15]的计算公式可求得这 5 种催化剂的禁带宽度,相关数据见表 1:

$$E_g = 1\,240/\lambda(\text{eV}),$$

式中, λ 为波长阈值,单位为 nm.

根据表 1 中的数据可得:本实验制备的 Ag_3PO_4 的禁带宽度为 2.39 eV,用 GO 固定后,催化剂的禁带宽度没有明显升高.

2.2 不同催化剂对罗丹明 B 的催化降解性能

复合不同含量 GO 对 Ag_3PO_4 光催化效应的影响见图 2. 在 300 W 的高压汞灯照射下,未添加 GO 固

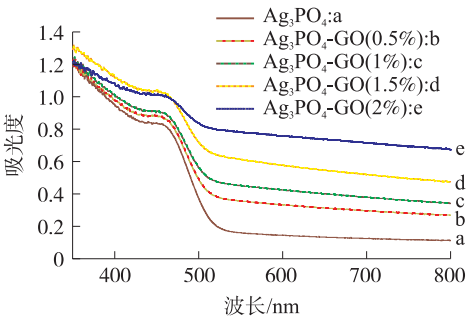


图 1 不同含量氧化石墨烯固载催化剂 Ag_3PO_4 的紫外可见吸收光谱

Fig. 1 The UV-vis diffuse reflectance spectra of Ag_3PO_4 on graphene oxide

表 1 不同催化剂的禁带宽度

Table 1 The band gap of different catalysts in synthesis process

催化剂中 GO 含量/%	0	0.5	1	1.5	2
禁带宽度 E_g/eV	2.39	2.42	2.42	2.43	2.44

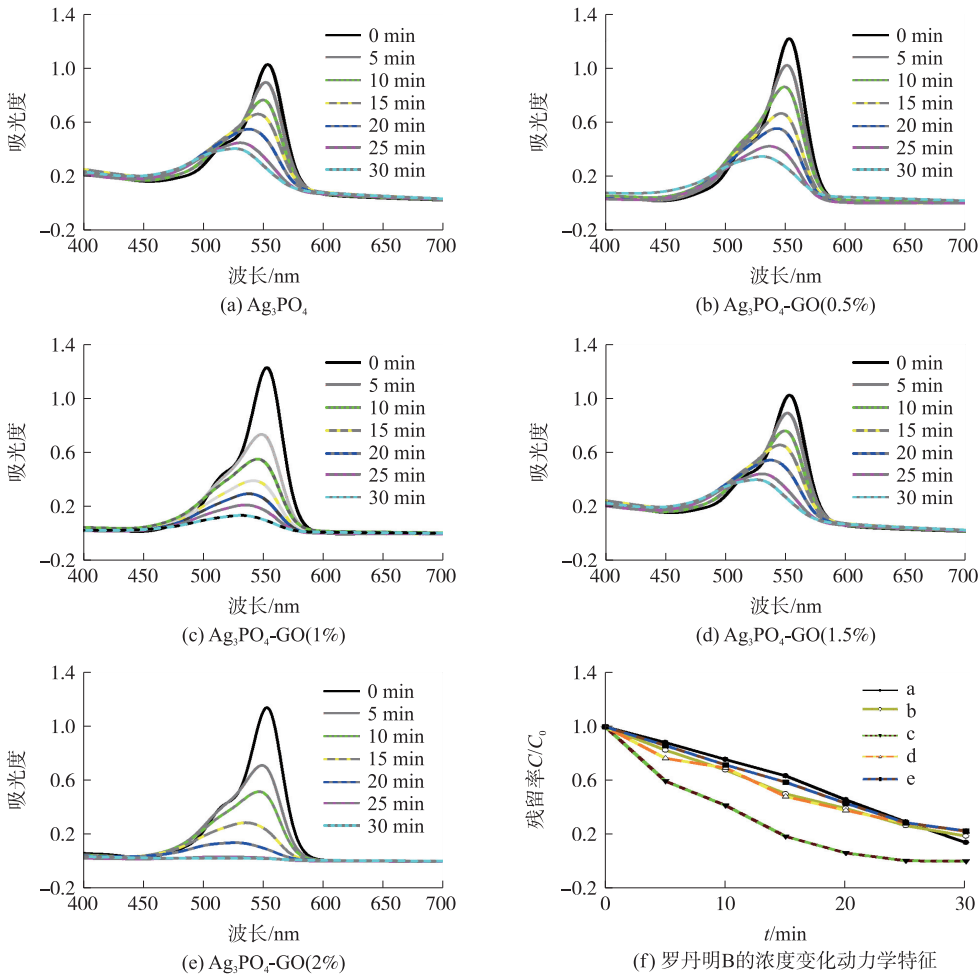


图 2 不同含量 GO 的催化剂 Ag_3PO_4 光催化降解罗丹明 B 的吸收曲线

Fig. 2 Photocatalytic degradation of rhodamine B by Ag_3PO_4 loaded on different contents of graphene oxide

载的 Ag_3PO_4 催化活性较低,降解率仅达到 45%. 然而,GO 不同含量的催化剂 Ag_3PO_4 对罗丹明 B 的光降解产生催化作用,都能促进催化降解的进行,催化效率远高于无任何添加的 Ag_3PO_4 . 而且,在 Ag_3PO_4 -GO (1%) 的催化下,30 min 后罗丹明 B 已完全降解. 首先,GO 具有比较大的比表面,GO 与 Ag_3PO_4 复合后,形成的 Ag_3PO_4 -GO 催化剂比表面积更大,GO 含量增大,有利于罗丹明 B 分子在其表面的吸附,从而随着 GO 含量的增大,降解速率加快^[16]. 而且,GO 具有良好的电子传导性,能使 Ag_3PO_4 导带上的激发电子转移至 GO 的表面,提高光生电子与空穴的分离效率,产生更多的 OH 自由基. 但是,GO 含量增加到一定程度后,GO 的片层结构容易团聚,可能包裹 Ag_3PO_4 ,不利于甚至妨碍 Ag_3PO_4 对可见光的吸收,光活性受到不同程度的影响^[17],其催化活性也降低. 同时,GO 含量很低时,其表面不能与 Ag_3PO_4 颗粒充分结合,其催化活性不能充分发挥. 因此,GO 含量约 1% 时,光催化降解效率最高.

2.3 不同 pH 及不同初始浓度对 Ag_3PO_4 -GO 光催化降解罗丹明 B 的影响

从图 3(a) 可以看出, Ag_3PO_4 -GO(1%) 降解罗丹明 B 的光催化速率受 pH 的影响很大. 首先,当溶液呈强酸性(pH=3)时,光催化降解的速率很低,降解率仅能达到 40%; pH 为 5 和 7 即溶液呈弱酸性或中性时,光催化降解的速率比较高,罗丹明 B 能够完全降解;当溶液呈强碱性(pH>7)时,光催化降解的速率降低,且碱性越强,降低越显著. pH 的改变会改变溶液中的界面电荷,罗丹明 B 是碱性有机物,在溶液中带正电,在强酸性溶液中催化剂表面的负电荷可能被中和或吸附溶液中的 H^+ 而带正电,与罗丹明 B 表面的正电荷相排斥,不利于罗丹明 B 在其表面的吸附;在强碱性溶液中,罗丹明 B 可能与溶液中的负离子结合,也不利于吸附在催化剂的表面,从而降低了催化降解的速率^[18]. 因而影响罗丹明 B 在催化剂表面上的吸附和光催化转化速率.

由图 3(b) 可得:随着罗丹明 B 初始浓度的降低,光催化降解的速率不断加快. 在光照时间、光照强度和催化剂一定的情况下,催化剂表面产生的电子空穴对的数量是一定的^[11],当需要降解的罗丹明 B 的浓度越高,需要发生氧化还原反应的分子就越多,但催化剂表面的电子空穴对没有增多,因此,反应物分子越多,受到电子空穴对进攻的几率就越小;另外,催化剂的比表面积是一定的,反应物浓度增大,吸附在催化剂表面部分的浓度必然降低,从而降低光催化降解速率.

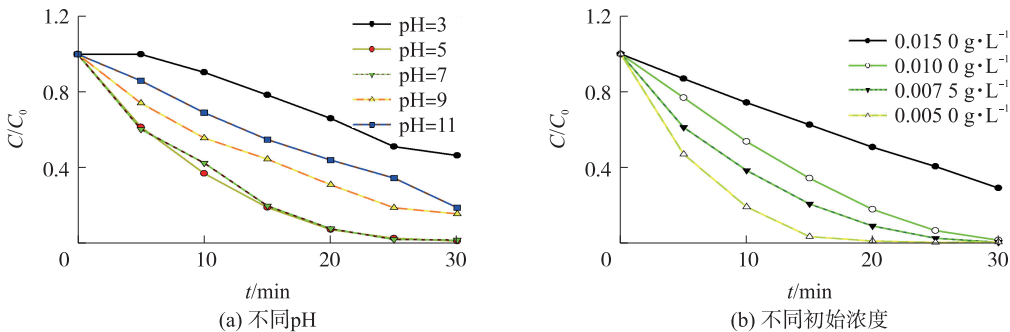


图 3 不同 pH 及不同初始浓度对 Ag_3PO_4 -GO(1%) 光催化降解罗丹明 B 的影响

Fig. 3 Effect of pH and the initial concentrations of rhodamine B on the photocatalytic efficiency of Ag_3PO_4 -GO(1%)

2.4 催化剂 Ag_3PO_4 -GO 的稳定性能

由表 2 可以推断出: Ag_3PO_4 经过两次光催化转化过程后,整个催化剂失去活性. Ag_3PO_4 -GO(1%) 经过多次循环光催化降解实验,每次都呈现出催化活性下降的趋势,但是完成 6 次催化降解实验后,仍然拥有 39.9% 的光催化活性.

表 2 Ag_3PO_4 -GO(1%) 及 Ag_3PO_4 及光催化转化罗丹明 B 的稳定性

Table 2 The photocatalytic stability of Ag_3PO_4 -GO(1%) and Ag_3PO_4 on degradation of rhodamine B

催化剂	转化率/%					
	第 1 次	第 2 次	第 3 次	第 4 次	第 5 次	第 6 次
Ag_3PO_4	18.6	4.9	—	—	—	—
Ag_3PO_4 -GO	84.4	78.5	67.8	55.9	41.2	39.9

由此表明:GO 固载 Ag_3PO_4 显著提高了催化剂的稳定性. 其最大可能原因是采用 GO 固定 Ag_3PO_4 ,增加

— 68 —

了催化剂的比表面积^[19],为光催化反应提供了更多的活性吸附位点和反应位点,从而有利于底物于催化剂表面发生吸附行为,促进被吸附的罗丹明 B 分子与光生自由基发生反应. 此外,导电石墨烯还是一种良好的电子受体, Ag_3PO_4 导带的光生电子可以快速转移至石墨烯,有效延长了光生电子、空穴的复合时间.

3 结论

以不同浓度氧化石墨烯固定催化剂 Ag_3PO_4 ,研究其对罗丹明 B 催化转化的影响. 结果表明:GO 含量约 1%时,具有很好的光催化活性. 光催化转化的速率与罗丹明 B 的初始浓度呈显著负相关关系,在弱酸性或中性条件下降解罗丹明 B 时的速率显著提高. 而且, Ag_3PO_4 -GO 相比较于 Ag_3PO_4 ,催化转化的稳定性显著提高.

[参考文献]

- [1] ZHENG Y M, YUNUS R F, NANAYAKKARA K G N, et al. Electrochemical decoloration of synthetic wastewater containing rhodamine: behaviors and mechanism[J]. Industrial and engineering chemistry research, 2012, 51(17): 5953–5960.
- [2] AND T A, MADRAS G. Photocatalytic degradation of rhodamine dyes with nano- TiO_2 [J]. Industrial and engineering chemistry research, 2007, 46(1): 1–7.
- [3] 戴兴春,徐亚同,黄民生. 污染环境中微生物修复的几种办法[J]. 上海化工, 2004, 29(1): 10–12.
- [4] 裴红玉,李云青,祁凡,等. 磷酸银系复合光催化剂研究进展[J]. 广州化工, 2016, 44(22): 3–5.
- [5] DHANABAL R, CHITHAMBARAJ A, VELMATHI S, et al. Visible light driven degradation of methylene blue dye using Ag_3PO_4 [J]. Journal of environmental chemical engineering, 2015, 3(3): 1872–1881.
- [6] BI Y P, HU H Y, OUYANG S X, et al. Photocatalytic and photoelectric properties of cubic Ag_3PO_4 sub-microcrystals with sharp corners and edges. [J]. Cheminform, 2012, 43(29): 3748–3750.
- [7] JIAO Z B, ZHANG Y, YU H C, et al. Concave trisoctahedral Ag_3PO_4 microcrystals with high-index facets and enhanced photocatalytic properties [J]. Chemical communications, 2013, 49(6): 636–638.
- [8] BI Y P, HU H Y, JIAO Z B, et al. Two-dimensional dendritic Ag_3PO_4 nanostructures and their photocatalytic properties [J]. Physical chemistry chemical physics pccp, 2012, 14(42): 14486–14488.
- [9] MA X G, YAN J, LIU N, et al. Effect of relaxation on the energetics and electronic structure of clean Ag_3PO_4 (111) surface [J]. Journal of semiconductors, 2016, 37(3): 26–31.
- [10] NOVOSELOV K S, GEIM A K, MOROZOV S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. [J]. Science, 2004, 306(5696): 666–669.
- [11] GE M. Photodegradation of rhodamine B and methyl orange by Ag_3PO_4 catalyst under visible light irradiation [J]. Chinese journal of catalysis, 2014, 35(8): 1410–1417.
- [12] CHEN X J, DAI Y Z, WANG X Y, et al. Synthesis and characterization of Ag_3PO_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.
- [13] TALYZIN A V, MERCIER G, KLECHIKOV A, et al. Brodie vs Hummers graphite oxides for preparation of multi-layered materials [J]. Carbon, 2017, 115: 430–440.
- [14] 余长林,魏龙福,李家德,等. GO/ Ag_3PO_4 复合光催化剂的制备、表征及光催化性能 [J]. 物理化学学报, 2015, 31(10): 1932–1938.
- [15] LIU B, FANG Y L, LI Z Y, et al. Visible-light nanostructured photocatalysts—a review. [J]. Journal of nanoscience and nanotechnology, 2015, 15(2): 889–920.
- [16] YAHIA I S, JILANI A, ABDEL-WAHAB M S, et al. The photocatalytic activity of graphene oxide/ Ag_3PO_4 nano-composite: loading effect [J]. Optik-international journal for light and electron optics, 2016, 127(22): 10746–10757.
- [17] LIANG Q H, SHI Y, MA W J, et al. Enhanced photocatalytic activity and structural stability by hybridizing Ag_3PO_4 nanospheres with graphene oxide sheets [J]. Physical chemistry chemical physics pccp, 2012, 14(45): 15657–15665.
- [18] 吕英英,顾晓天,周家宏,等. N、S 共掺杂型二氧化钛光催化降解有机污染物的性能研究 [J]. 南京师大学报(自然科学版), 2008, 31(4): 69–73.
- [19] WANG P Q, CHEN T, YU B Y, et al. Tollen's-assisted preparation of Ag_3PO_4 /GO photocatalyst with enhanced photocatalytic activity and stability [J]. Journal of the Taiwan institute of chemical engineers, 2016, 62: 267–274.

[责任编辑:顾晓天]