

# Preparation of $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ Nanoparticles and Photocatalytic Degradation of Rhodamine B

Heyong Huang<sup>1,2\*</sup>, Ming Xu<sup>3</sup>, Yuying Feng<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Analysis and Testing Center, Nanjing Normal University, Nanjing Jiangsu

<sup>2</sup>School of Geography Science, Nanjing Normal University, Nanjing Jiangsu

<sup>3</sup>School of Chemistry and Materials Science, Nanjing Normal University, Nanjing Jiangsu

Email: \*huangheyong@njnu.edu.cn

Received: Sep. 25<sup>th</sup>, 2016; accepted: Oct. 11<sup>th</sup>, 2016; published: Oct. 18<sup>th</sup>, 2016

Copyright © 2016 by authors 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

## Abstract

$\text{Ag}_3\text{PO}_4$  nanoparticles of 300 nm were synthesized by an ion-exchange reaction between  $\text{AgNO}_3$  and  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  at ambient condition. X-ray powder diffraction, scanning electron microscopy and UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy were employed to investigate the phase structure, morphology, and optical property of the  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  nanoparticles. The effects of pH value, amount of catalyst, coloring agent and additive on the photocatalytic activity of the catalyst were studied. The results showed that the  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  photocatalyst had better visible light photocatalytic degradation of Rhodamine B under pH = 3.

## Keywords

$\text{Ag}_3\text{PO}_4$ , Photocatalytic Performance, Rhodamine B

# 纳米磷酸银的制备及其在降解罗丹明B染料中的应用

黄鹤勇<sup>1,2\*</sup>, 徐 铭<sup>3</sup>, 冯玉英<sup>1</sup>

<sup>1</sup>南京师范大学分析测试中心, 江苏 南京

<sup>2</sup>南京师范大学地理科学学院, 江苏 南京

\*通讯作者。

<sup>3</sup>南京师范大学化学与材料科学学院, 江苏 南京  
Email: \*huangheyong@njnu.edu.cn

收稿日期: 2016年9月25日; 录用日期: 2016年10月11日; 发布日期: 2016年10月18日

## 摘要

通过硝酸银[AgNO<sub>3</sub>]和磷酸氢二铵[(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>]在室温条件下发生离子交换反应, 合成了粒径约300 nm的纳米磷酸银[Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>]可见光光催化剂, 通过X射线粉末衍射(XRD), 扫描电子显微镜(SEM)和紫外可见漫反射光谱(UV-Vis-DRS)对其结构, 形态和光学特性进行研究。并以罗丹明B为目标降解染料, 研究了pH值、催化剂用量、染色剂和添加剂等对其光催化性能的影响。结果表明, Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>光催化剂具有较好的可见光催化降解能力, 在pH = 3时光催化降解罗丹明B的效率最高。

## 关键词

Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 光催化性能, 罗丹明B

## 1. 引言

随着工业生产的迅速发展, 废水中的有机污染物种类越来越多, 使人类的生存环境日益恶化。特别是印染废水因其有机物含量高、成份复杂、色度大, 而成为国内外公认的难以处理的工业废水之一[1]-[3]。目前使用的偶氮染料有 3000 多种, 是印染废水中最难处理的有机污染物。常规方法如活性污泥法、混凝中和法、沉淀(或气浮)法等, 处理效果不理想[4]。焚烧、湿式氧化及膜分离等技术, 虽有良好的处理效果, 但技术要求高, 投资大, 处理成本高, 且伴有大量废料和二次污染, 限制了实际应用。生化处理法虽能降解有机物, 但降解工艺还不完善, 代谢过程中容易产生还原反应, 形成致癌的芳香胺化合物。因此简便高效降解偶氮染料具有重要的现实意义[5]。近年来, 以半导体为催化剂的光催化氧化技术成为最引人注目的废水处理方法之一。该法以其操作简单、氧化能力强、非选择性地降解有机污染物、无二次污染等特点, 引起了研究者的广泛关注。光催化氧化法属于高级氧化技术, 又称为深度氧化技术, 其基础在于运用辐照、催化剂、有时还与氧化剂结合, 于反应体系中产生极强的自由基, 再通过自由基与有机物之间的加合、取代, 电子转移等一系列中间步骤, 破坏有机物污染使之转化为 CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O 和矿物酸, 以达到水质净化的目的。光催化氧化通常使用紫外光作光源, 光催化剂 TiO<sub>2</sub> 作为一种催化剂用于降解有机污染物, 有非常明显的效果, 但也存在一定的局限性。由于到达地球表面的太阳光中紫外光不到 5%, 可见光占到近 43%, 而人工紫外光源需要消耗大量的电能。因此, 高效的可见光光催化剂是光催化领域研究的热点[6]。2010 年, 《自然》杂志报道了一种具有强氧化性的可见光光催化剂—磷酸银(Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)。这种新型磷酸银光催化剂可以吸收波长小于 520 nm 的太阳光, 在多种有机染料降解实验中表现出来了极其优越的光催化活性[7]。

本研究在可见光照射下, 利用紫外可见光谱对 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 光催化降解常见染料罗丹明 B 溶液进行了研究, 并评价了染料初始浓度、PH 值、不同添加剂、不同染料等方面对光催化降解效率的影响。

## 2. 实验部分

### 2.1. 试剂与仪器

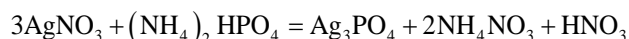
试剂: 磷酸氢二铵, 硝酸银, 罗丹明 B, 甲基橙, 亚甲基蓝, 甲醇, 异丙醇, 乙二胺四乙酸(EDTA),

均为国药集团分析纯试剂。

仪器：CARY-5000 型紫外/可见/近红外光谱仪，美国 VARIAN 公司；D/MAX-2500 型 X 射线衍射仪 (XRD)，日本理学仪器公司；JOEL JSM-5610LV 型扫描电子显微镜 (SEM)，日本电子公司。

## 2.2. 磷酸银的制备及表征

称取 1.1919 g  $\text{AgNO}_3$  在室温下溶于 100 mL 去离子水中，在强力机械搅拌作用下，逐滴加入 50 mL 浓度为 0.1 mol/L 的  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ，立即出现黄色沉淀。继续搅拌 3 h，将沉淀过滤，用去离子水洗涤多次后在 60℃ 真空干燥 12 h，得  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  光催化剂[8] [9]。反应方程式如下：



以  $\text{BaSO}_4$  作为参考，用紫外/可见/近红外光谱仪来分析催化剂的光学性质；用 X 射线衍射仪分析样品的晶型结构；用扫描电子显微镜观察样品的形貌。

## 2.3. 光催化降解实验

以染料作为目标降解物，研究  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  的可见光催化性能。将一定量的  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  光催化剂和一定浓度的染料溶液混合于烧杯中，避光恒温磁力搅拌 20 min，使其达到吸附平衡。以 GGZ-500 高压汞灯为光源，用滤光片滤掉波长小于 380 nm 的光，以保证光催化反应在可见光下进行，光源距液面为 20 cm。光源开启后每隔 10 min 时间取样，经高速离心分离后，取上层清液，然后用 Cary-5000 型紫外/可见/近红外分光光度计测定其吸收光谱，并计算其降解率。染料的降解率  $D$  按下列公式计算：

$$D = C/C_0 \times 100\%$$

其中： $C$  为  $t$  时间染料浓度； $C_0$  为染料初始浓度。

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 磷酸银的表征

图 1 为  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  光催化剂的 SEM 图，SEM 显示  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  的平均粒径约为 300 nm，且呈球形均匀分布。图 2 为  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  光催化剂的紫外可见漫反射光谱，谱图显示所制备的  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  吸收带边为 530 nm，这是与以前的报告一致[12]。光吸收带边附近由以下方程确定的带隙： $\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{n/2}$ ，其中， $\alpha$ ， $h\nu$ ， $A$ ，和  $E_g$  分别为光吸收系数，光子能量，比例常数，和带隙。在这个方程式中， $n$  决定在一个半导体的过渡型 ( $N = 1$ ， $N = 4$ ，直接吸收；间接吸收)。通过计算，对  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  如被估计为 2.44 电子伏特，这与文献报道值一致 ( $E_g = 2.45 \text{ eV}$ ) [10]。它可以表明，纳米粒子表现出显著扩大在  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  紫外线和可见光的吸收。因此， $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  光催化剂具有参与有机和无机污染物的光催化降解反应的潜力。

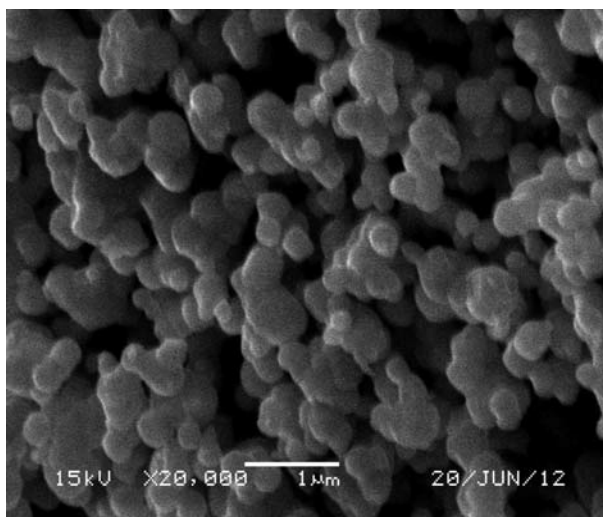
图 3 为所制备  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  样品的 XRD 图。尖锐和激烈的衍射峰表明  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  具有高度结晶结构。经与  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  JCPDS (No.06-0505) 对照，分析所有的峰可以被索引到的体心立方相，说明所制备  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  催化剂的晶化完整。

### 3.2. 光催化性能研究

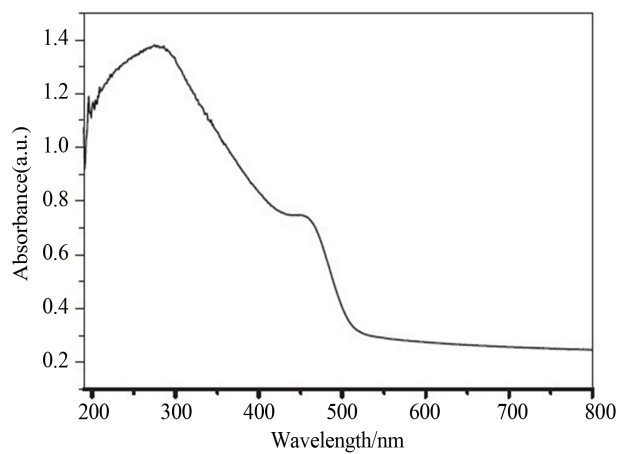
#### 3.2.1. 不同 $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 加入量的影响

罗丹明 B 初始质量浓度为 6.0 mg/L，反应液 pH 值为 7，反应时间为 40 min，于罗丹明 B 溶液中加入不同量的  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ ，从而考察  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  投加量对罗丹明 B 光催化降解效果的影响。

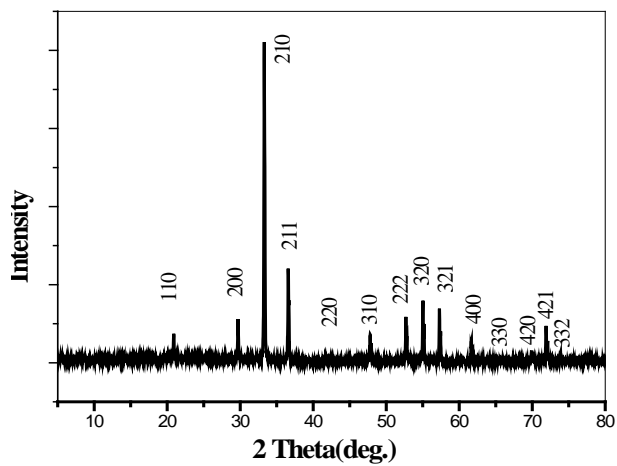
图 4 显示了不同  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  投加量条件下罗丹明 B 的光催化降解效率。由图 4 可知， $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  投加量对



**Figure 1.** SEM of  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  photocatalysis  
**图 1.**  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  光催化剂的 SEM 图



**Figure 2.** UV-Vis diffuse reflection of  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  photocatalysis  
**图 2.**  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  光催化剂的 UV-Vis 漫反射图



**Figure 3.** XRD of  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  photocatalysis  
**图 3.**  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  光催化剂的 XRD 图

光催化效果影响显著。当  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  投加量由 10 mg/L 增加至 500 mg/L 时, 反应速率明显提高, 但  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  投加量继续增加时, 光降解反应速率不再提高, 反而有所下降。这是因为在一定的  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  投加量范围内, 随着液相体系中  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  的增多, 溶液中活性空穴的数量也增多, 使有机污染物与其相遇的机率增加, 从而使罗丹明 B 的光催化氧化速率加快。而  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  浓度过高时,  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  相互聚集, 导致表面活性空穴生成量下降, 同时还会增加光散射, 使直射入溶液光线减少, 从而降低反应速率[11]。

### 3.2.2. 罗丹明 B 初始浓度的影响

$\text{Ag}_3\text{PO}_4$  的加入量为 250 mg/L, pH 值为 7, 反应时间为 40 min, 配制不同质量浓度的罗丹明 B 溶液进行光催化降解反应, 考察罗丹明 B 初始质量浓度对  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  光催化降解效果的影响。

光催化降解罗丹明 B 溶液在不同初始浓度下的光催化效率如图 5 所示。可以看出随着初始浓度的增大, 光催化效率降低。在光照时间, 光强以及催化剂浓度一定的情况下, 经过光激发后, 在  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  表面产生的氢氧自由基的数目是一定的[11]。因此反应物分子越多, 受到自由基攻击的几率就越小。另外当罗丹明 B 浓度增大时, 催化剂的比表面积一定, 吸附在催化剂表面的有机物质的浓度必然降低, 从而降低了降解率。

### 3.2.3. 不同 PH 值的影响

用缓冲溶液调节反应液 pH 值, 使 pH 值分别为 3、5、7、8、9 和 11, 罗丹明 B 溶液初始质量浓度为 6 mg/L,  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  投加量为 250 mg/L, 反应时间为 40 min, 研究不同 pH 值对罗丹明 B 溶液光催化降解效果的影响。

图 6 为在可见光照射下, 光催化降解不同 pH 值罗丹明 B 溶液的浓度变化和时间(t)的曲线图。从图中可以看出, 当溶液的 pH 值约为 3 时, 罗丹明 B 溶液的降解率最高; 当 pH 值为 11 时, 罗丹明 B 溶液的降解率最低。pH 值影响吸附也是导致影响光催化效率的一个因素。pH 值对光催化的影响主要是通过影响催化剂的表面特性、表面吸附和化合物的存在形态作用。当 pH 较高时表面电荷为负电荷, 当 pH 较

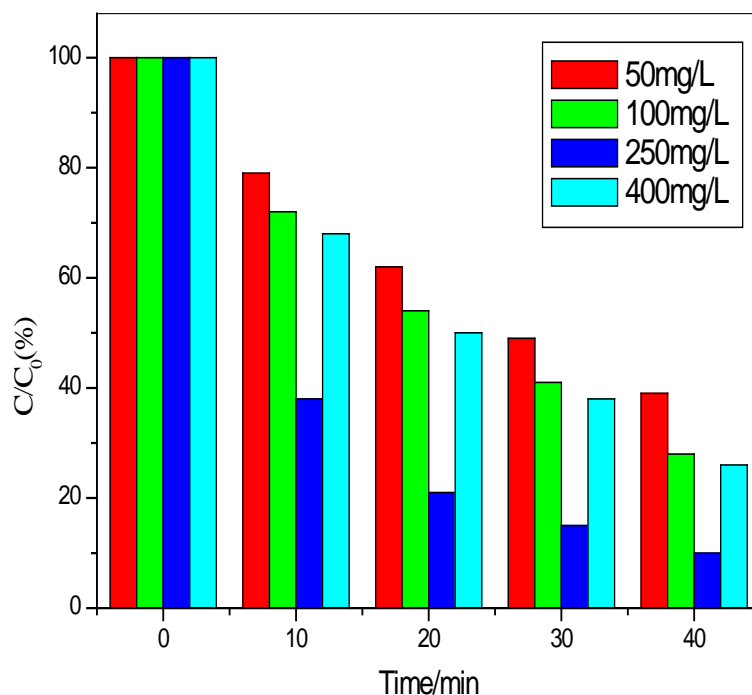


Figure 4. Photodegradation of RhB under different amount of  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  photocatalysis

图 4. 不同  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  加入量的降解图

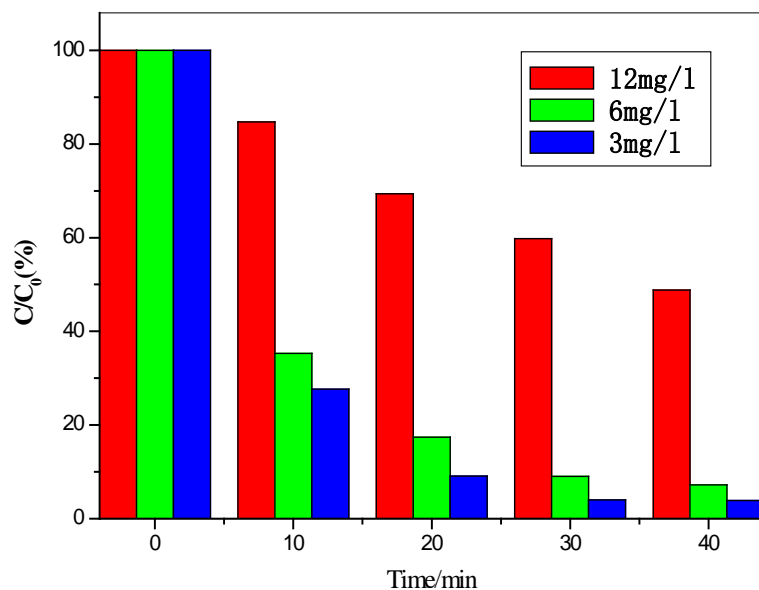


Figure 5. Photodegradation different amount of RhB with  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  photocatalysis  
图 5. 不同浓度罗丹明 B 溶液的降解图

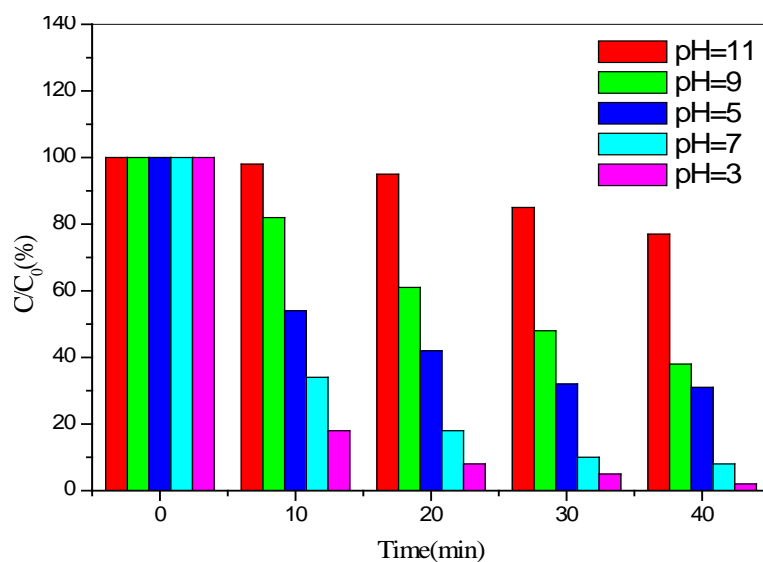


Figure 6. Photodegradation different amount of RhB with  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  photocatalysis  
图 6. 不同浓度罗丹明 B 溶液的降解图

低时，表面电荷为正电荷。由于表面形态及表面电荷的不同，催化剂对化合物的吸附能力显著不同。在实验过程中，发现罗丹明 B 在磷酸银上的降解速率随 pH 不同而不同，原因可能是因为催化剂的表面电荷随 pH 值的变化而变化。pH 值较高时，催化剂表面羟基中的 H 被  $\text{Na}^+$  取代，生成  $-\text{ONa}$ ，导致表面羟基数减少，而一般认为羟基数是决定催化反应的主要因素之一[12]。

### 3.2.4. 不同种类染料的影响

分别取 50 mL 相同浓度的罗丹明 B 溶液、甲基橙溶液、亚甲基蓝溶液， $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  的加入量为 250 mg/L，pH 值为 7，反应时间为 40 min，研究  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  对不同种类染料催化降解效果。

磷酸银对不同染料的光催化作用关系如图 7 所示，从图中可以看出磷酸银对光催化降解亚甲基蓝的

效果最明显，其次是罗丹明 B，最后是甲基橙。在 pH 值为 7 时， $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  表面带负电荷，而罗丹明 B、亚甲基蓝表面带正电荷，甲基橙表面带负电荷；因此罗丹明 B、亚甲基蓝比较容易吸附在  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  表面，由此可以看出，同一催化剂对不同染料的催化降解具有选择性，对于不同染料的表现出的不同光催化降解能力，在选择光催化剂时仍需进一步探究。

### 3.3. 光催化机理研究

罗丹明 B 溶液初始质量浓度为 6 mg/L， $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  投加量为 250 mg/L，pH 值为 7，反应时间为 40 min，分别加入 1 mL 的甲醇、异丙醇、EDTA、硝酸银，研究  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  的光催化降解机理。

从图 8 中可以看出当添加剂为硝酸银时，光催化降解罗丹明 B 溶液的效果相较于其他三种溶液效果

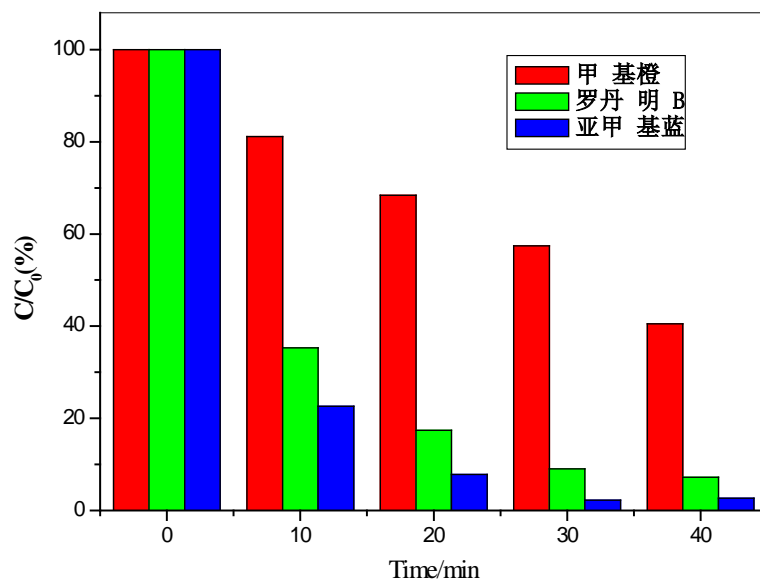


Figure 7. Photodegradation different dyes with  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  photocatalysis

图 7. 磷酸银光催化降解不同染料图

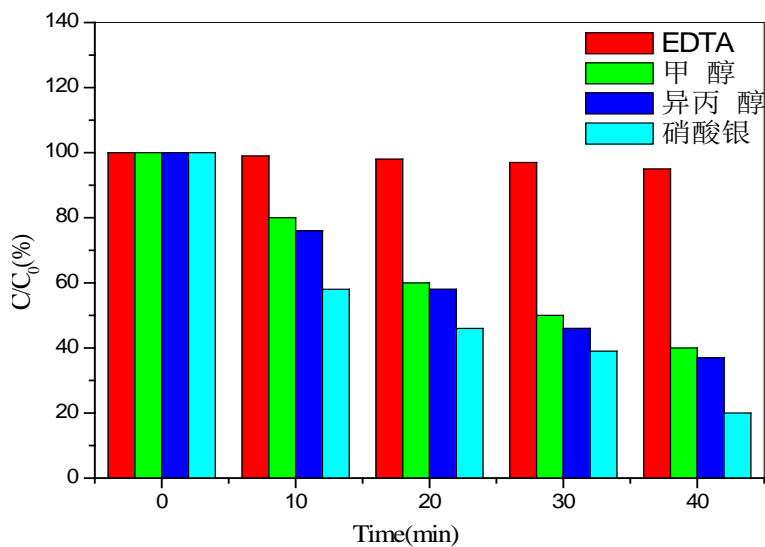


Figure 8. Photodegradation of RhB under different additional with  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  photocatalysis

图 8. 不同添加剂时罗丹明 B 的降解图



比较明显, 甲醇跟异丙醇时有一定效果, 而当 EDTA 时基本上没有效果。由此可见, 催化剂表面存在的  $\text{Ag}^+$  捕获  $e^-$  而还原为单质  $\text{Ag}$ , 促进了  $e^-$ - $h^+$  对的分离, 因催化剂的价带电位为 +2.41 eV 略低于  $\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$  (2.27 eV),  $h^+$  易于与  $\text{OH}^-$  反应生成  $\cdot\text{OH}$  自由基[13], 这表明银的化合物在降解有机染料方面具有一定作用。

#### 4. 结论

采用溶胶-凝胶的方法制备了一种新型的纳米  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  可见光光催化剂, 利用以中性条件下罗丹明 B 的降解考察了  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  的光催化活性, 并对其进行了物理、化学特性表征及活性物种测试和带隙结构分析, 得出以下结论:

(1)  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  对于波长在 350 nm~525 nm 范围内有明显的吸收效果, 可利用太阳光中的可见光。

(2) 以太阳光为光源的磷酸银光催化技术对罗丹明 B 的降解脱色的去除是有效的。这种反应降解系统具有能源消耗少, 操作简便, 适用范围广泛等优点, 将有很好的应用前景。

(3) 通过调节溶液的 PH 值, 选择最佳浓度催化剂等方法可以显著提高罗丹明 B 的光催化降解速率。

#### 参考文献 (References)

- [1] 吕英英. 掺杂纳米二氧化钛的合成、表征及其光催化性能研究[D]: [硕士学位论文]. 南京: 南京师范大学, 2009.
- [2] 郑华荣, 刘长安, 苏文悦, 王绪绪.  $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$  的制备及可见光催化性能[J]. 福州大学学报(自然科学版), 2011, 39(5): 770-773.
- [3] 王韵芳, 樊彩梅.  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  的可见光光催化性能及机理分析[J]. 无机化学学报, 2012, 28(2): 347-351.
- [4] 李宁, 魏明坤, 王雪飞.  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  光催化剂的合成和其光催化性能[J]. 武汉理工大学学报, 2011, 33(8): 19-22.
- [5] 徐秀泉, 于小凤, 唐燕, 吴春筠.  $\text{Ag}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$  光催化降解乳酸左氧氟沙星[J]. 硅酸盐学报, 2012, 40(12): 1796-1801.
- [6] 韩秀秀, 何文, 张旭东, 田修营, 孙夏因, 韩姗姗. 磷酸银纳米粒子的合成及机理分析[J]. 山东陶瓷, 2010, 33(1): 26-28.
- [7] Ge, M., Zhu, N., Zhao, Y.P., Li, J. and Liu, L. (2012) Sunlight-Assisted Degradation of Dye Pollutants in  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  Suspension. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **51**, 5167-5173.
- [8] Hong, X.T., Wu, X.H., Zhang, Q.Y., Xiao, M.F., Yang, G.L., Qiu, M.R. and Han, G.C. (2012) Hydroxyapatite Supported  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  Nanoparticles with Higher Visible Light Photocatalytic Activity. *Applied Surface Science*, **258**, 4801-4805. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.01.102>
- [9] 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.
- [10] Yao, W.F., Zhang, B., Huang, C.P., Ma, C., Song, X.L. and Xua, Q.J. (2012) Synthesis and Characterization of High Efficiency and Stable  $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$  Visible Light Photocatalyst for the Degradation of Methylene Blue and Rhodamine B Solutions. *Journal of Materials Chemistry*, **22**, 4050-4055.
- [11] Liu, H.L., Zhou, Y., Huang, H.Y. and Feng, Y.Y. (2011) Phthalic Acid Modified  $\text{TiO}_2$  and Enhanced Photocatalytic Reduction Activity for Cr(VI) in Aqueous Solution. *Desalination*, **278**, 434-437.
- [12] Yi, Z., Ye, J., Kikugawa, N., Kako, T., Ouyang, S., Williams, H.S., Yang, H., Cao, J., Luo, W., Li, Z., Liu, Y. and Withers, R.L. (2010) An Orthophosphate Semiconductor with Photooxidation Properties under Visible-Light Irradiation. *Nature Materials*, **9**, 559-568. <http://dx.doi.org/10.1038/nmat2780>
- [13] Zeng, J., Wang, H., Zhang, Y.C., Zhu, M.K. and Yang, H. (2007) Hydrothermal Synthesis and Photocatalytic Properties of Pyrochlore  $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  Nanocubes. *The Journal of Physical Chemistry C*, **111**, 11879-11887. <http://dx.doi.org/10.1021/jp0684628>



**期刊投稿者将享受如下服务：**

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

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

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