

文章编号: 1001-3555(2015)05-0467-09

# Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/Palygorskite 的静电调控合成及 可见光催化降解罗丹明 B 和气相异丙醇

张晓杰<sup>1</sup>, 杨继朋<sup>1</sup>, 卢鑫<sup>1</sup>, 汤长青<sup>1</sup>, 吕功焯<sup>2\*</sup>

(1. 济源职业技术学院 冶金化工系, 河南 济源 459000;

2. 中国科学院兰州化学物理研究所 羰基合成与选择氧化国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000)

**摘要:** 以大比表面的廉价易得的凹凸棒 (palygorskite) 为载体, 借助带电荷界面的静电调控作用, 采用吸附-沉积沉淀方法制备磷酸银/凹凸棒 (Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/palygorskite) 复合催化剂. 利用 X-射线衍射仪 (XRD)、场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM)、原子吸收光谱 (AAS)、紫外可见漫反射光谱 (UV-Vis DRS) 等技术系统地表征催化剂. 之所以能够制备高分散性的凹凸棒负载的磷酸银催化剂, 主要是因为凹凸棒具有较大的比表面积、带负电荷界面以及适宜的磷酸根前驱体. 以可见光催化脱色降解罗丹明 B 和氧化降解异丙醇为探针反应, 考察复合材料的催化性能. 研究表明, 与纯磷酸银相比, 磷酸银/凹凸棒催化脱色降解罗丹明 B 和氧化降解异丙醇速率分别提高了 2 和 2.5 倍.

**关键词:** 磷酸银/凹凸棒; 罗丹明 B 脱色; 异丙醇降解; 可见光

**中图分类号:** O643.32

**文献标志码:** A

环境问题已成为制约人类社会生存与发展的全球性问题, 其中空气污染和水污染问题尤为突出. 与传统措施相比, 光催化具有无毒、高效等优点, 然而, 太阳能利用效率低、催化剂难以回收循环利用等因素制约着光催化清洁技术广泛应用<sup>[1-20]</sup>. 近年来, 银类化合物 (如卤化银、磷酸银、氧化银等) 已被证实是一类新型的可见光催化剂<sup>[19-21]</sup>. 早在 20 世纪 80 年代, Tennokone 等<sup>[22]</sup> 已报道, 磷酸银可以光催化分解纯水生成氢气和氧气. 但是该现象未引起足够重视, 直至 2010 年, Yi 等<sup>[23]</sup> 发现在可见光照射下, 磷酸银显现出优异的催化降解有机染料和分解水制氧气性能, 该类催化剂设计、制备迅速成为可见光催化领域的一个研究热点<sup>[24-27]</sup>. 然而, 该类材料通常采用离子交换法制备, 其粒径较大、比表面积较小, 不利于提高光催化效率<sup>[28]</sup>. 研究表明, 利用高比表面积的载体负载光催化剂是增大其比表面积的一种有效措施<sup>[29]</sup>. 为了改进磷酸银催化性能, 磷酸银与载体复合策略被广泛采用, 所涉及载体有半导体材料 (如 TiO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>、ZnO、

CdS、CeO<sub>2</sub>、SrNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、BiVO<sub>4</sub>、SrTiO<sub>3</sub>、AgX 等)、碳材料 (如碳纳米管、石墨烯、碳量子点等)、特殊结构的氧化物 (如粘土、层状的双层氧化物、分子筛、羟基磷灰石等)、有机聚合物 (如氯化碳、聚丙烯腈、聚苯胺等) 等<sup>[30-35]</sup>.

凹凸棒是一种链层状的富镁硅酸盐矿物, 呈棒状或纤维状. 因其表面存在大量过剩负电荷, 对阳离子具有较强的吸附能力, 凹凸棒被广泛用于吸附脱除水中金属离子<sup>[36]</sup> 和促进光敏化还原水过程中的电荷分离<sup>[37]</sup>. 另外, 凹凸棒还有其他许多优点, 如廉价易得、具有高的比表面积和特殊纳米孔道结构等. 孔道结构不仅有助于物质的吸附和分离, 而且可以充当纳米反应器<sup>[38]</sup>. 由于凹凸棒电荷等电点 (pzc) 介于 pH 4 ~ 5<sup>[39]</sup>, 可以预期, 在中性或弱碱性溶液中, 其表面存在大量负电荷, 能够吸附阳离子, 排斥阴离子. 鉴于此, 可以借助静电作用调控银离子和磷酸根离子在凹凸棒界面附近的浓度, 控制沉淀速度, 制备粒径较小的磷酸银颗粒; 因其具有较大的比表面积, 凹凸棒能显著提高磷酸银分散

收稿日期: 2015-08-01; 修回日期: 2015-09-20.

基金项目: 河南省教育厅科学技术研究重点项目 (13B150132), 河南省高等学校青年骨干教师资助项目 (2014GGJS-177) (Foundation of Henan Educational Committee (13B150132), Foundation of Henan provincial youth backbone teachers (2014GGJS-177)).

作者简介: 张晓杰 (1977-), 男, 博士, 能源与环境催化. E-mail: zhang\_xiaojie@yahoo.com (Zhang Xiao-jie (1977-), male, PhD. His research focuses on energy and environmental catalysis. E-mail: zhang\_xiaojie@yahoo.com).

\* 通讯联系人, E-mail: gxlu@lzb.ac.cn.

度,有效抑制颗粒团聚,提高活性组分利用率;因凹凸棒粒径较大,复合催化剂容易回收,方便循环利用.选取罗丹明 B 和异丙醇分别作为水和空气中的模拟污染物,以可见光催化脱色降解罗丹明 B 和氧化降解异丙醇为探针反应,评价所制备的磷酸银/凹凸棒复合材料的催化性能,系统考查磷酸根前驱体和凹凸棒对催化性能的影响.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

凹凸棒(产地为江苏盱眙,0.071 mm)作为载体.其它试剂均为分析纯,气体为高纯气体,使用前未进一步纯化.

### 1.2 催化剂制备

参照文献[40],采用吸附-沉积沉淀制备磷酸银/凹凸棒( $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{palygorskite}$ )复合催化剂,如图1所示,即:首先将1 g 凹凸棒悬浮在1 L 的水中,电磁搅拌10 min,然后向其中迅速加入50 mL 浓度为 $4.8 \times 10^{-5}$  mol/L  $\text{AgNO}_3$ ,电磁搅拌12 h 以确保 $\text{Ag}^+$ 在凹凸棒表面吸附;然后,向上述悬浮液中逐滴加入16 mL 浓度为 $5 \times 10^{-5}$  mol/L 磷酸钠或磷酸氢二钠溶液,电磁搅拌2 h.离心分离,然后将所制备的浅黄色固体在363 K 下真空干燥12 h.作为对比,以磷酸氢二钠为磷酸根前驱体,采用相同的程序(除了不添加凹凸棒)制备纯磷酸银催化剂.

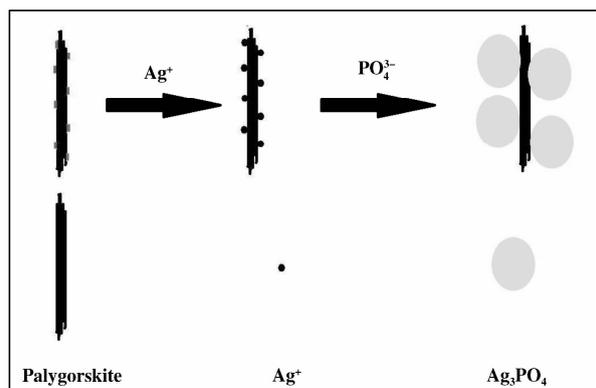


图1 催化剂制备示意图

Fig. 1 Schematic illustration of  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  assembled on the surface of palygorskite

为了叙述方便,以磷酸钠和磷酸氢二钠为磷酸根前驱体所制备的催化剂分别简记为 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{palygorskite}$  ( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ) 和  $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{palygorskite}$  ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ).除考察磷酸根前驱体影响外,其它系

列实验均采用以磷酸氢二钠为原料制备的催化剂.

### 1.3 催化剂表征

采用JSM-6701 F型场发射扫描电子显微镜(加速电压5 kV)观察催化剂的结构和形貌;采用PANalytical X'Pert PROX型X射线衍射仪(Cu靶, $\text{K}\alpha$ 射线,管电流40 mA,管电压40 kV,扫描速度 $0.5^\circ/\text{min}$ )分析催化剂物相;采用TAS-990原子吸收光谱仪(配备GF-990石墨炉原子化器和银空心阴极灯)测定复合催化剂中银含量;采用U-3010紫外-可见光谱仪测定催化剂紫外-可见吸收光谱(配备积分球, $\text{BaSO}_4$ 为参比,测试范围为200~800 nm)和测试催化剂脱色性能;利用ASAP 2020表面分析仪测定催化剂比表面积、孔径分布和T-plot曲线,预处理温度为423 K.根据T-plot法计算微孔表面积和孔容,T-plot测试时, $\text{N}_2$ 吸附层的统计厚度介于0.35~0.5 nm之间.

### 1.4 光催化性能测试

1.4.1 脱色实验 光源为300 W 氙灯(Sciencetech SF300A),配备紫外/红外滤光片(Pixelteq,波长介于405和723 nm之间的光可以通过).反应在一个容积为150 mL的有平面窗口(有效光照面积约为 $20 \text{ cm}^2$ )的Pyrex反应瓶中进行,从侧面照射.80 mg  $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{palygorskite}$ 或20 mg  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 催化剂悬浮在pH约为6、体积为100 mL的 $6 \times 10^{-6}$  mol/L Rh B水溶液中,露置在空气中.光照反应前,超声分散催化剂约3 min,暗态搅拌1 h(确保染料在催化剂表面达到吸附平衡).反应过程中利用电磁搅拌,使催化剂一直处于悬浮状态.

利用紫外-可见光谱法测定罗丹明 B 脱色率,检测波长为554 nm.每隔一段时间,取样2 mL,离心分离(6 000 r/min),取上层清液.通过微孔滤膜(尼龙,孔径为 $0.2 \mu\text{m}$ )充分过滤分离溶液中的催化剂,降低或消除固体催化剂对吸光度的影响.利用 $C/C_0$ 和 $\ln(C/C_0)$ 表征催化剂脱色性能,其中C和 $C_0$ 分别代表光照时间t和初始(暗态吸附后,光照反应前)时染料的浓度.

1.4.2 氧化降解异丙醇 光源为300 W 氙灯(Sciencetech SF300A),配备紫外/红外滤光片(Pixelteq,波长介于405和723 nm之间的光可以通过).反应在一个容积约为150 mL的有可拆卸的Pyrex石英平面窗口(有效光照面积约为 $20 \text{ cm}^2$ )的容器中进行,催化剂沉积在Pyrex石英平面窗口表面,从顶部照射.在制备催化剂薄膜时,将40 mg

$\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{palygorskite}$  或 10 mg  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  配制成悬浮液, 滴加在在 Pyrex 石英平面窗口, 加热烘干, 363 K 下真空干燥 12 h. 引入原料气前, 反应器抽真空 (压力降至约 10 Pa), 并保持 20 min. 纯净空气既做反应物参与反应 (提供氧气), 又充当稀释气体调节反应器中异丙醇浓度. 利用气体流量计控制原料气 (纯净空气和被异丙醇饱和的空气) 流速. 反应体系中异丙醇浓度通过调节纯净空气和被异丙醇饱和的的空气的流速控制, 初始异丙醇蒸气的体积分数约为  $4 \times 10^{-4}$ .

通过测定二氧化碳析出量表征光催化氧化降解异丙醇的活性. 反应气相产物中的二氧化碳含量用 SRI-8610C 气相色谱 (配备 Porapak Q 色谱柱、甲烷化器、氢火焰离子化检测器和六通阀进样器) 测定, 载气为氩气, 外标法定量. 每隔一定时间, 自动进样, 每次气相采样量为 0.5 mL.

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂表征

原子吸收光谱表征结果表明, 复合材料中, 磷酸银的质量分数约为 1/4.

图 2a 为制备的纯  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  的 XRD 图谱, 与 Yi 等<sup>[4]</sup>合成的磷酸银类似, 在  $2\theta = 20.9^\circ$ 、 $29.7^\circ$ 、 $33.2^\circ$ 、 $36.6^\circ$ 、 $47.8^\circ$ 、 $52.7^\circ$ 、 $55.1^\circ$ 、 $57.3^\circ$ 和  $71.8^\circ$  处有明显的衍射峰, 分别对应于体心立方结构的磷酸银 (110)、(200)、(210)、(211)、(310)、

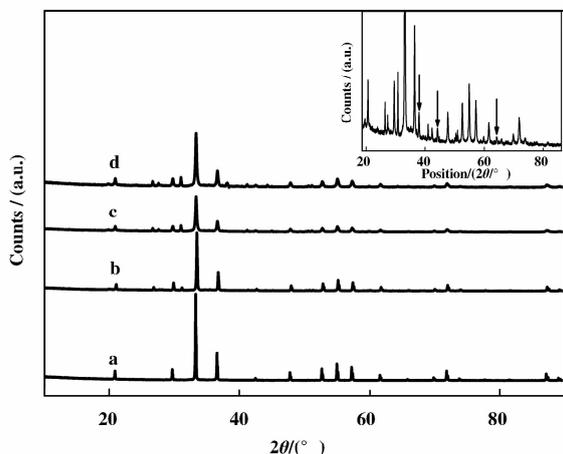


图 2 样品 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of  $\text{Ag}_3\text{PO}_4(\text{Na}_2\text{HPO}_4)$  (a),  $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{palygorskite}(\text{Na}_3\text{PO}_4)$  (b),  $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{palygorskite}(\text{Na}_2\text{HPO}_4)$  (c), and the used  $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{palygorskite}(\text{Na}_2\text{HPO}_4)$  (d).

The insert is partial magnification of the XRD pattern of the used  $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{palygorskite}(\text{Na}_2\text{HPO}_4)$

(222)、(320)、(400)和(421)晶面的衍射 (JCPDS No. 06-0505); 图 2b 和 c 为所制备的  $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{palygorskite}$  的 XRD 图谱, 除了凹凸棒的特征衍射峰外, 其余的峰形和峰位几乎与图 2a 一致; 图 2d 为光照 10 h 后的复合催化剂的 XRD 图谱, 与图 2c 相比, 除了出现面心立方结构金属 Ag (JCPDS No. 89-3722) 的特征衍射峰之外, 其他几乎一致, 这表明所制备的磷酸银样品在光照下能够稳定存在.

图 3 为磷酸银样品的紫外-可见漫反射光谱图. 在可见光区域, 纯磷酸 (Fig. 3b) 银呈现出较强吸收, 而凹凸棒 (Fig. 3a) 则几乎不吸收. 与凹凸棒相比, 复合材料在可见光区吸收性能显著提高; 与纯磷酸银相比, 复合材料 (Fig. 3c 和 d) 吸收带边蓝

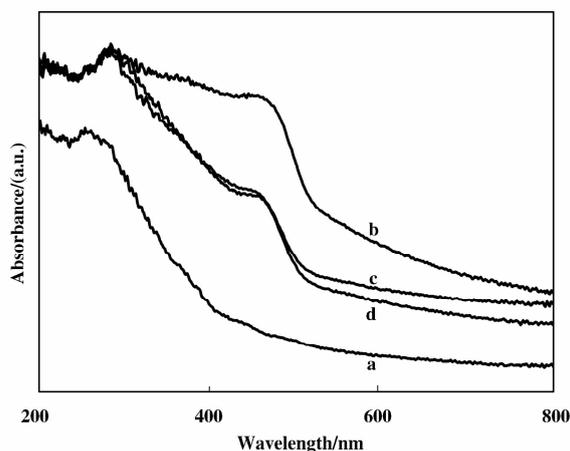


图 3 样品的紫外可见漫反射光谱图

Fig. 3 UV-Vis diffuse reflection spectra of palygorskite (a),  $\text{Ag}_3\text{PO}_4(\text{Na}_2\text{HPO}_4)$  (b),  $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{palygorskite}(\text{Na}_3\text{PO}_4)$  (c), and  $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{palygorskite}(\text{Na}_2\text{HPO}_4)$  (d)

移, 在可见光区吸收减弱, 且磷酸根前驱体对复合材料吸收性能有显著影响. 朱永法等<sup>[41]</sup>基于杂化密度泛函理论的 PBE0 算法计算结果, 推断磷酸银半导体的价带主要由 Ag 4d 和 O 2p 轨道构成, 而导带则主要由 Ag 5s 和 Ag 5p 轨道构成, 直接能带隙约为 2.43 eV. Yi 等<sup>[23]</sup>基于密度泛函理论中的局域密度近似方法计算结果, 推断磷酸银半导体的直接能带隙约为 2.43 eV, 间接能带隙约为 2.36 eV. 故理论上, 磷酸银可以吸收波长小于 530 nm 光. 至于磷酸银/凹凸棒复合材料在可见光区域的吸收为什么会减弱, Yan 等<sup>[42]</sup>在磷酸银/二氧化硅体系也曾发现类似现象, 他们认为, 是由磷酸银含量减小导致. Dinh 等<sup>[25]</sup>研究表明, 随着磷酸银粒径变小,

其吸收带边发生蓝移. 与纯磷酸银相比, 复合材料中的磷酸银粒径变小, 可能是导致复合材料吸收带发生蓝移的原因.

从图4b中可以看出, 磷酸银粒径分布区域跨度较大(介于几十~几百纳米), 粒径较大的近似球形的磷酸银表面覆盖了大量粒径较小的磷酸银粒子. 与纯凹凸棒(Fig. 4a)相比, 复合材料中的凹凸

棒表面因沉积了大量磷酸银粒子变得更粗糙, 尤其是在  $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{palygorskite}$  ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ) (Fig. 4d) 复合材料中; 与纯磷酸银相比, 复合材料中的磷酸银粒子的粒径变小. 与  $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{palygorskite}$  ( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ) (Fig. 4c) 相比,  $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{palygorskite}$  ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ) (Fig. 4d) 复合材料中磷酸银粒径更小, 且分散性更好.

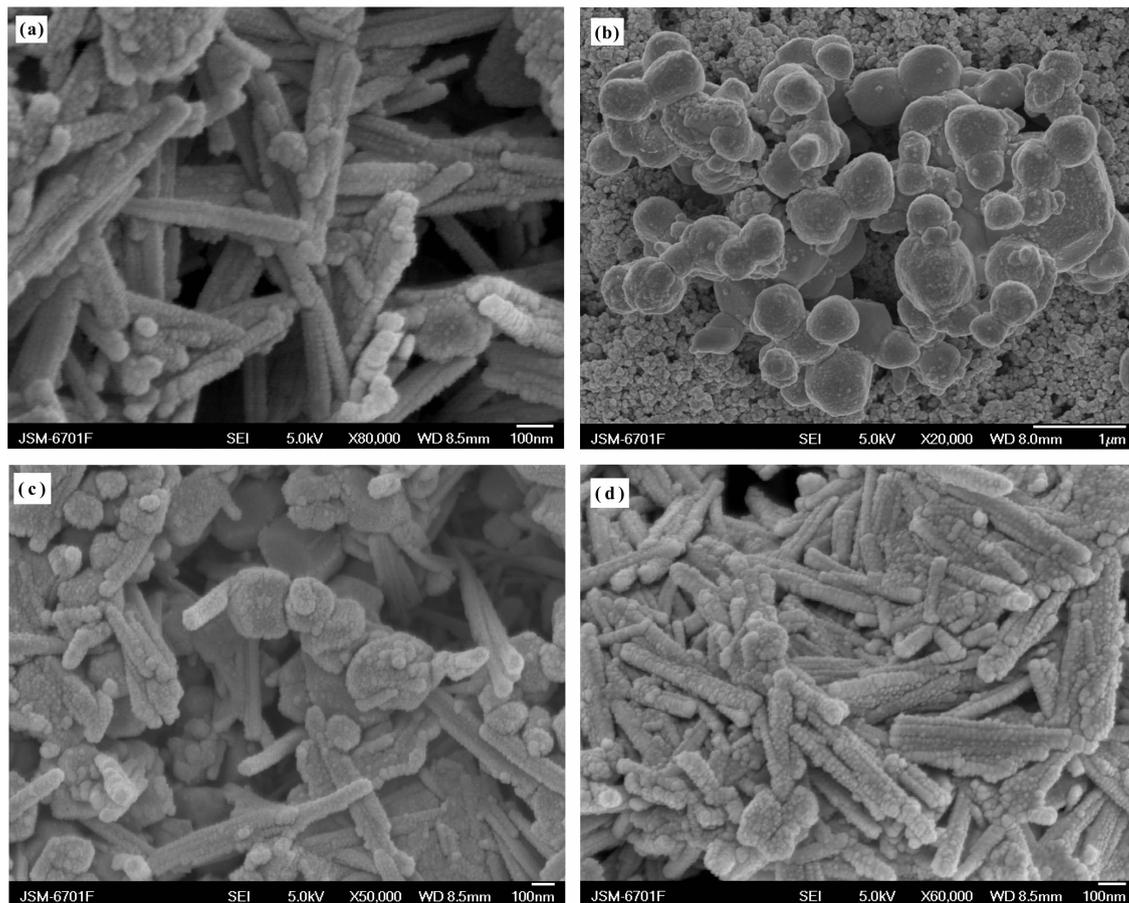


图4 样品的 FESEM 照片

Fig. 4 SEM images of palygorskite (a),  $\text{Ag}_3\text{PO}_4(\text{Na}_2\text{HPO}_4)$  (b),  $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{palygorskite}$  ( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ) (c), and  $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{palygorskite}$  ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ) (d)

## 2.2 凹凸棒影响

凹凸棒对光催化脱色 Rh B 性能影响的结果如图5a所示. 对比实验表明, 纯凹凸棒几乎不能催化 Rh B 脱色降解; Rh B 仅在可见光照射下, 几乎不发生脱色降解. 由  $\ln(C/C_0)-t$  关系知, Rh B 脱色降解行为符合准一级动力学规律. 由图清晰可见, 当体系中没有凹凸棒时, Rh B 脱色的表观一级动力学常数为  $0.042 \text{ min}^{-1}$ ; 与凹凸棒复合后, Rh B

脱色性能显著提高, 此时动力学常数为  $0.127 \text{ min}^{-1}$ , 约为前者3倍. 由图5b清晰可见, 在气相异丙醇氧化降解反应体系中也观测到相似的促进作用, 与纯磷酸银( $0.3 \mu\text{mol/h}$ )相比, 含等量磷酸银的复合材料作为催化剂时, 二氧化碳析出速率约为  $1.05 \mu\text{mol/h}$ , 约为前者的3.5倍. 另外, 对比实验结果表明, 只有凹凸棒或仅可见光照射, 在相同条件下, 反应10h未检测到有二氧化碳析出.

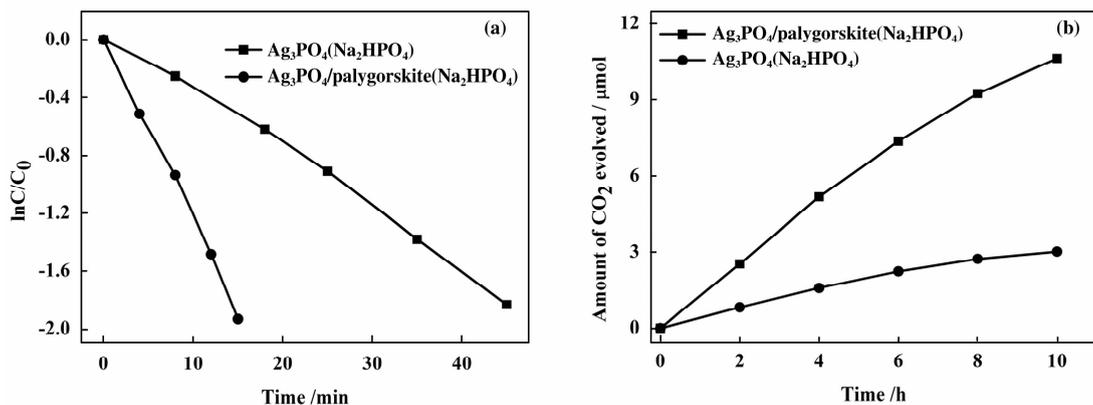


图5 凹凸棒对光催化性能的影响

Fig. 5 Effect of palygorskite on photocatalytic performance

(a) Rh B decolorization, (b) 2-propanol degradation

凹凸棒之所以能够提高催化性能,一方面,是因为它比表面积比较大,能提供足够大的界面,使沉积在其表面的磷酸银分散性比较好,提供更多的活性中心,提高磷酸银利用率.比表面积分析结果表明,凹凸棒、磷酸银和磷酸银/凹凸棒的表面积分别为  $115.2$ ,  $1.4$  和  $52.6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ .另一方面,正如图 4b 和 d 所示,复合材料中,磷酸银的粒径更小.研究表明,粒径变小,有助于光生电荷转移<sup>[43]</sup>,能够提高磷酸银催化有机染料脱色性能.第三,凹凸棒的孔结构有助于反应物吸附和产物脱附,有利于提高催化性能<sup>[44]</sup>.除此之外,静电作用能够促进阳

离子型染料在带负电荷的凹凸棒表面吸附,从而提高脱色性能.

### 2.3 磷酸根前驱体影响

由图 6a 清晰可见,磷酸根前驱体对光催化 Rh B 脱色性能影响有显著影响.当分别以磷酸钠、磷酸氢二钠为磷酸根前驱体所制备的复合材料为催化剂时, Rh B 脱色准一级动力学常数分别约为  $0.07$  和  $0.127 \text{ min}^{-1}$ ,后者约为前者的 1.8 倍.正如图 6b 所示,在异丙醇氧化降解反应体系中也观测到相似现象.

磷酸根前驱体之所以对光催化性能有如此显著

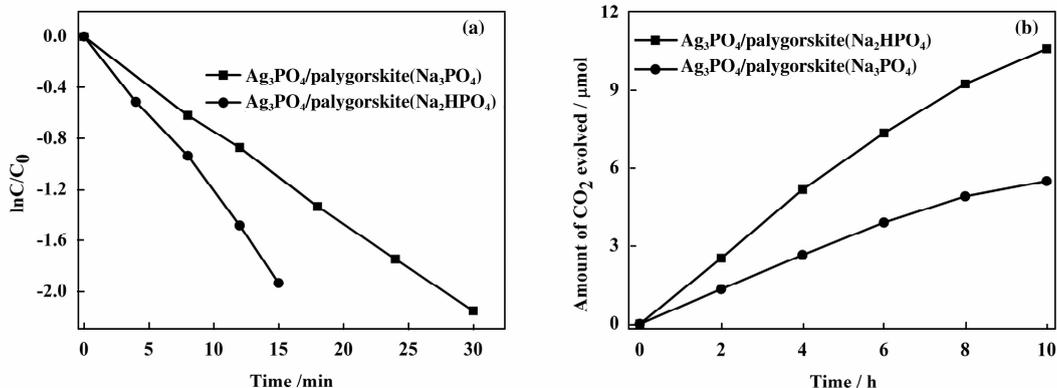


图6 磷酸根前驱体对光催化性能的影响

Fig. 6 Effect of  $\text{PO}_{42-}$  precursor on photocatalytic performance

(a) Rh B decolorization, (b) 2-propanol degradation

影响,可能是由磷酸银在凹凸棒表面分散性差异导致.由于静电吸引作用,银离子首先吸附在凹凸棒表面,降低了游离态银离子浓度;同时,由于静电

排斥作用,降低了磷酸根粒子在带负电荷的凹凸棒表面吸附,故抑制随后发生的银离子与磷酸根离子的沉淀反应,进而能够抑制磷酸银粒子的团聚变

大,如图4b, c和d. 需要指出的是,在催化剂制备过程中,浓度差扩散和静电排斥效应共存,互为竞争. 初始浓度相同条件下,与磷酸氢二钠相比,磷酸钠作为磷酸根前驱体时,磷酸根离子在主体溶液和凹凸棒表面的浓度差增大,磷酸根离子扩散显著增强,而这将严重削弱凹凸棒的静电调控功能,影响磷酸银的分散度,如图4c和d所示. 另外,正如上面所提到的,磷酸银粒径变小,有助于提高磷酸

银催化性能.

除了呈现出优异催化性能之外,  $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{palygorskite}$  ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ) 复合催化剂也表现出了较好的稳定性,实验结果如图7所示. 经连续多次循环使用后,催化剂的活性未明显降低,与之相比,纯磷酸银无论是催化罗丹明B脱色性能(图7a)或是氧化降解异丙醇性能(图7b)均显著下降. Kobayashi等<sup>[45]</sup>利用单壁碳纳米管包埋溴化银后,有效抑制

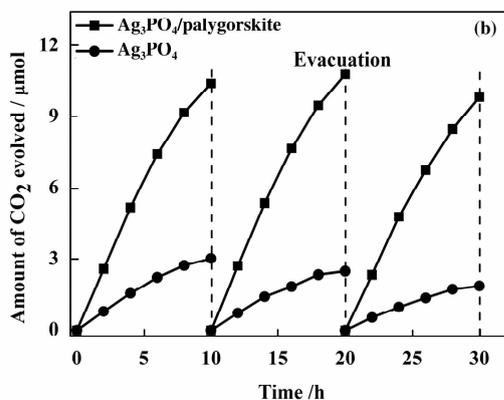
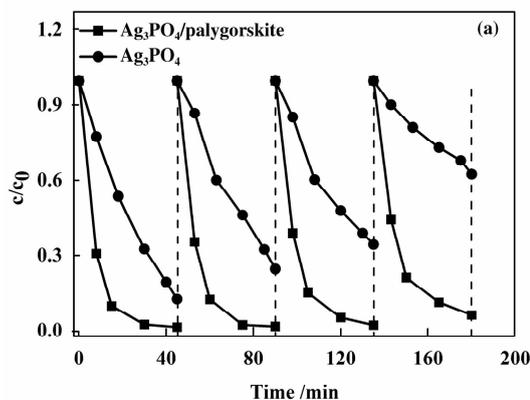


图7 稳定性实验

Fig. 7 Consecutive recycling dynamic curves over  $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{palygorskite}$  ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ )

(a) Rh B decolorization, (b) 2-propanol degradation

了溴流失,溴化银稳定性显著提高,据此他们推断,限域效应有助于提高光敏剂稳定性. T-plot 测试结果表明,凹凸棒与磷酸银复合后,孔容和孔表面积均显著降低,预示着在凹凸棒的孔道内,可能填充有磷酸银. 故推断凹凸棒的孔结构也可能有助于提高磷酸银的稳定性.

### 3 结论

**3.1** 利用静电调控的吸附-沉积沉淀法制备了  $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{palygorskite}$  复合材料. 之所以能够制备高分散性的凹凸棒负载的磷酸银催化剂,主要是因为凹凸棒具有较大的比表面积、带负电荷界面以及适宜的磷酸根前驱体.

**3.2** 与纯磷酸银相比,在可见光照射下,磷酸银/凹凸棒复合材料显现出较强的光催化活性和稳定性. 这主要得益于凹凸棒具有的纳米孔道结构、复合材料具有较大的表面积及粒径较小的磷酸银.

**3.3** 该研究拓宽和丰富了凹凸棒及其他类似粘土的应用领域.

### 参考文献:

- [1] Li Xin-yu (李新玉), Fang Yan-fen (方艳芬), Xiong Shi-wei (熊世威), *et al.* Preparation of Fe doped BiO-Br using different bromine source and visible-light photocatalytic activity (不同溴源制备铁掺杂 BiOBr 及其可见光光催化活性研究) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2013, **27**(6): 575-584.
- [2] Sun Jing (孙婧), Jiang Wen-jian (蒋文建), Zhang Gui-qin (张桂琴), *et al.* Preparation of Zn and NCo-doped  $\text{TiO}_2$  photo-catalyst with microwave irradiation in ionicLiquid and microwave strengthen photo-catalytic activity (微波助离子液体中锌和氮共掺杂  $\text{TiO}_2$  催化剂的制备及微波强化光催化活性) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2013, **27**(6): 566-574.
- [3] He Xue-zhi (贺学智), Li Bing-jie (李炳杰), Wu Zhi-jian (吴志坚), *et al.* The preparation of layered double metals hydroxides Zn (Cu)/Al-LDHs and the photocatalytic reduction of  $\text{CO}_2$  (层状双金属氢氧化物 Zn (Cu)/Al-LDHs 的制备及其光催化还原二氧化碳的研究) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2013, **27**(1):

- 70-75.
- [4] Feng Yu(封煜), Liu Xin-yong(刘新勇), Jiang Zhi(江治), *et al.* Photocatalysis activity of Pt/TiO<sub>2</sub> toward low concentration NO abatement(TiO<sub>2</sub> 负载 Pt 对光催化去除低浓度 NO 性能的影响) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2013, **27**(1): 76-82.
- [5] Li Bo(李波), Lv Gong-xuan(吕功煊). Cosensitized TiO<sub>2</sub> with different dyes for water splitting to hydrogen under visible light—Structural similarity of dyes and their dual promoting effect(不同染料共敏化 TiO<sub>2</sub> 可见光分解水产氢性能研究—染料结构相似性与双重促进效应) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2013, **27**(2): 181-191.
- [6] Hu Lei(胡蕾), Ye Zhi-xiang(叶芝祥), Lu Yuan-gang(卢远刚), *et al.* Preparation of BiVO<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> composite photocatalyst and the photocatalytic degradation of sodium humate(BiVO<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> 复合光催化剂的制备及可见光降解腐殖酸) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2013, **27**(4): 377-384.
- [7] Hu Jin-shan(胡金山), Wang Huan(王欢), Liu Li(刘利), *et al.* Preparation of highly efficient Ag@AgBr plasmonic photocatalyst and its photocatalytic performance under visible light(高效 Ag@AgBr 等离子体光催化剂的制备及可见光活性研究) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2013, **27**(5): 452-458.
- [8] Peng Shao-qin(彭绍琴), Liu Xiao-yan(刘晓燕), Ding Min(丁敏), *et al.* Preparation of CdS-Pt/TiO<sub>2</sub> composite and the properties for splitting sea water into hydrogen under visible light irradiation(复合光催化剂 CdS-Pt/TiO<sub>2</sub> 制备及可见光光解海水制氢性能) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2013, **27**(5): 459-466.
- [9] Zhu Li-xiao(朱力校), Zhao Zhi-huan(赵志换), Yue Xue-yong(岳学勇), *et al.* One-pot hydrothermal synthesis of Ag@Ag<sub>2</sub>S modified porous TiO<sub>2</sub> and its photocatalytic and antimicrobial properties(一步法制备银硫化银负载多孔 TiO<sub>2</sub> 及其光催化和抗菌性能) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2013, **27**(5): 467-473.
- [10] Zhang Wen-zhi(张文治), Zhang Xiu-li(张秀丽), Li Li(李莉), *et al.* The preparation of nanocomposite ZnO-TiO<sub>2</sub> by CTAB-assisted and photocatalytic degradation rhodamine B with multiple modes(CTAB 作用下纳米复合材料 ZnO-TiO<sub>2</sub> 制备与多模式光催化降解罗丹明 B) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2013, **27**(5): 474-482.
- [11] An Wei-jia(安伟佳), Cui Wen-quan(崔文权), Liu Li(刘利), *et al.* Bismuth oxyhalides compound photocatalyst(卤氧化铋光催化剂的复合改性) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2013, **27**(5): 483-492.
- [12] Xu Xiao-bo(徐晓波), Pu Xue-ling(蒲学令), Yuan Shao-jun(袁绍军), *et al.* Preparation and application of core-shell Pt/TiO<sub>2</sub> catalyst for ammonia oxidation process (Pt/TiO<sub>2</sub> 催化剂的制备及其在氨催化氧化中的应用) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2014, **28**(1): 75-81.
- [13] Yang Yu(杨俞), Xia Long-fei(夏龙飞), Fan Ze-yun(范泽云), *et al.* Preparation of nano copper with high dispersion and its effects on photocatalytic hydrogen production on Cu/TiO<sub>2</sub>(纳米 Cu 的高分散制备及其对 Cu/TiO<sub>2</sub> 光催化分解水制氢性能的影响) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2014, **28**(2): 182-187.
- [14] Li Bing-jie(李炳杰), Wu Zhi-jian(吴志坚), Chen Shu(陈澍), *et al.* Preparation and photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction activity of Ni/Zn/Cr composite metal oxides(Ni/Zn/Cr 系复合金属氧化物的制备及其光催化还原二氧化碳性能研究) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2014, **28**(3): 268-274.
- [15] Zhao Lin(赵林), Lin Xiao-zhen(林小贞), Lai Hong-bo(赖宏波), *et al.* Preparation and visible light photocatalytic activity of silk fibroin/TiO<sub>2</sub> nanocomposite(丝素蛋白/TiO<sub>2</sub> 复合催化剂的制备及其可见光催化性能) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2014, **28**(3): 275-281.
- [16] Wang Ting(王婷), Yan Xiao-qing(严孝清), Zhao Shi-shun(赵士舜), *et al.* Preparation, characterization and photocatalytic activity of three-dimensionally ordered mesoporous/macroporous TiO<sub>2</sub> microspheres(三维有序介孔/大孔 TiO<sub>2</sub> 微球的制备、表征及光催化性能) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2014, **28**(4): 359-366.
- [17] Zhou Wei(周薇), Hu Xiao-long(胡晓龙), Zhao Xiao-rong(赵小蓉), *et al.* Preparation of graphene-BiOBr composite and the enhanced photocatalytic activity under visible-light irradiation(石墨烯-溴氧化铋复合物的制备及可见光光催化性能研究) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2014, **28**(4): 367-375.
- [18] Chen Shu-qing(陈术清), Lv Gong-xuan(吕功煊). The photocatalytic and thermal catalytic reduction of CO<sub>2</sub> with H<sub>2</sub> over Pt/TiO<sub>2</sub> catalysts(光照和加热条件下 Pt/TiO<sub>2</sub> 催化二氧化碳加氢) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2014, **28**(5): 436-449.
- [19] Peng Shao-qin(彭绍琴), Ding Min(丁敏), Yi Ting(易婷), *et al.* Photocatalytic hydrogen evolution in the presence of pollutant methylamines over Pt/ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> under visible light irradiation(污染物甲胺为电子给体可

- 见光下 Pt/ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 光催化制氢 [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2014, **28**(5): 466–473.
- [20] Long M C, Cai W. Advanced nanoarchitectures of silver/silver compound composites for photochemical reactions [J]. *Nanoscale*, 2014, **6**: 7730–7742.
- [21] Wang Huan(王欢), Liu Li(刘利), Hu Jjin-shan(胡金山), *et al.* Controllable Fabrication of Plasmonic Ag @ AgBr intercalated K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub> and there photocatalytic performance (基于等离子体型 Ag @ AgBr 插层 K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub> 的可控合成及光催化性能) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2014, **28**(5): 450–459.
- [22] Tennakone K, Jayatiss A H, Wijeratne W. Photocleavage of Water with Silver Phosphate [J]. *J Chem Soc, Chem Commun*, 1988, **1988**: 496–498.
- [23] Yi Z G, Ye J H, Kikugawa N, *et al.* An orthophosphate semiconductor with photooxidation properties under visible-light irradiation [J]. *Nat Mat*, 2010, **9**(7): 559–564.
- [24] Bi Y P, Ouyang S X, Umezawa N, *et al.* Facet effect of single-crystalline Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> sub-microcrystals on photocatalytic properties [J]. *J Am Chem Soc*, 2011, **133**(17): 6490–6492.
- [25] Dinh C T, Nguyen T D, Kleitz F, *et al.* Large-scale synthesis of uniform silver orthophosphate colloidal nanocrystals exhibiting high visible light photocatalytic activity [J]. *Chem Commun*, 2011, **47**(27): 7797–7799.
- [26] Bi Y P, Hu H Y, Ouyang S X, *et al.* Photocatalytic and photoelectric properties of cubic Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> sub-microcrystals with sharp corners and edges [J]. *Chem Commun*, 2012, **48**(31): 3748–3750.
- [27] Wang H, Bai Y S, Yang J T, *et al.* A facile way to rejuvenate Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> as a recyclable highly efficient photocatalyst [J]. *Chem Eur J*, 2012, **18**(18): 5524–5529.
- [28] Li Y X, Chen G, Wang Q, *et al.* Hierarchical ZnS-In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-CuS nanospheres with nanoporous structure: facile synthesis [J]. *Adv Fun Mat*, 2010, **20**: 3390–3398.
- [29] Hamal D B, Klabunde K J. Heterogeneous photocatalysis over high-surface- area silica-supported silver halide photocatalysts for environmental remediation [M]. in: erickson L E, Koodali R T, Richards R M (Eds). Washington, D C: ACS Symposium Series, 2010; Chap. 11.
- [30] Bi Y P, Ouyang S X, Cao J Y, *et al.* Facile synthesis of rhombic dodecahedral AgX/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (X = Cl, Br, I) heterocrystals with enhanced photocatalytic properties and stabilities [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2011, **13**: 10071–10075.
- [31] Xu Xiu-quan(徐秀泉), Yu Xiao-feng(于小凤), Tang Yan(唐燕), *et al.* Degradation of levofloxacin lactate using Ag/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> under visible light (Ag/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 光催化降解乳酸左氧氟沙星) [J]. *J Chin Ceram Soc* (硅酸盐学报), 2012, **40**(12): 1796–1801.
- [32] Zhang H C, Huang H, Ming H, *et al.* Carbon quantum dots/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> complex photocatalysts with enhanced photocatalytic activity and stability under visible light [J]. *J Mat Chem*, 2012, **22**: 10501–10506.
- [33] Zhu M S, Chen P L, Liu M H. Visible-light-driven Ag/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-based plasmonic photocatalysts: Enhanced photocatalytic performance by hybridization with graphene oxide [J]. *Chin Sci Bull*, 2013, **58**(1): 84–91.
- [34] Ma J F, Zou J, Li L Y, *et al.* Nanocomposite of atapulgitite-Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> for Orange II photodegradation [J]. *Appl Catal B: Envir*, 2014, **144**: 36–40.
- [35] Liu Jian-xin(刘建新), Wang Yun-fang(王韵芳), Wang Ya-wen(王雅文), *et al.* Synthesis, regeneration and photocatalytic activity under visible-light irradiation of Ag/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> hybrid photocatalysts (Ag/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合光催化剂的合成与再生及其可见光下的光催化性能) [J]. *Acta Phys -Chim Sin* (物理化学学报), 2014, **30**: 729–737.
- [36] AL-Futaisi A, Jamrah A, AL-Hanai R. Aspects of cationic dye molecule adsorption to palygorskite [J]. *Desalination*, 2007, **214**(1/3): 327–342.
- [37] Zhang X J, Jin Z L, Li Y X, *et al.* Photosensitized reduction of water to hydrogen using novel Maya blue-like organic-inorganic hybrid material [J]. *J Coll Inter Sci*, 2009, **333**(1): 285–293.
- [38] Zhou X F, Hu C, Hu X X, *et al.* Plasmon-assisted degradation of toxic pollutants with Ag-AgBr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> under visible-light irradiation [J]. *J Phys Chem C*, 2010, **114**(6): 2746–2750.
- [39] Neaman A, Singer A. Kinetics of hydrolysis of some palygorskite-containing soil clays in dilute solutions [J]. *Clays Clay Miner*, 2000, **48**: 708–712.
- [40] Zhang X J, Li J L, Lu X, *et al.* Visible light induced CO<sub>2</sub> reduction and Rh B decolorization over electrostatic-assembled AgBr/palygorskite [J]. *J Coll Inter Sci*, 2012, **377**(1): 277–283.
- [41] Liu J J, Fu X L, Chen S F, *et al.* Electronic structure and optical properties of Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> photocatalyst calculated by hybrid density functional method [J]. *Appl Phys Lett*, 2011, **99**(19): 191903.
- [42] Yan T J, Guan W F, Li W J, *et al.* Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> photocatalysts loaded on uniform SiO<sub>2</sub> supports for efficient degra-

- dation of methyl orange under visible light irradiation [J]. *RSC Adv*, 2014, **4**: 37095–37099.
- [43] Zhu M S, Chen P L, Liu M H. Graphene oxide enwrapped  $\text{Ag}/\text{AgX}$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$ ) nanocomposite as a highly efficient visible-light plasmonic photocatalyst [J]. *ACS Nano*, 2011, **5**(6): 4529–4536.
- [44] Zhou M H, Yu J G, Yu H G. Enhanced photocatalytic activity of  $\text{TiO}_2$  powder (P25) by hydrothermal treatment [J]. *J Mol Catal A*, 2009, **313**(1/2): 107–113.
- [45] Kobayashi K, Suenaga K, Saito T, *et al.* Photoreactivity preservation of  $\text{AgBr}$  nanowires in confined nanospaces [J]. *Adv Mater*, 2010, **22**(29): 3156–3160.

## Visible Light Induced Rh B Decolorization and 2-Propanol Degradation over $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ /Palygorskite Synthesized Through Electrostatic Attractions

ZHANG Xiao-jie<sup>1</sup>, YANG Ji-peng<sup>1</sup>, LU Xin<sup>1</sup>, TANG Chang-qing<sup>1</sup>, LV Gong-xuan<sup>2\*</sup>

(1. Department of Metallurgical and Chemical Engineering, Jiyuan Vocational and Technical College, Jiyuan 459000, China;

2. State Key Laboratory for Oxo Synthesis and Selective Oxidation, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China)

**Abstract:**  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ /palygorskite composite was prepared by an in situ electrostatic adsorption-deposition-precipitation method and characterized by field emission scanning electron microscope (FE-SEM), X-ray diffraction (XRD), UV-Vis diffuse reflection, and BET surface measurements techniques. The layer negative charge and larger specific surface area of palygorskite, along with the suitable  $\text{PO}_4^{3-}$  precursor, could mainly account for high dispersity of  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  on the surface of fibrous palygorskite. The activity of the composites was evaluated by the decolorization of the cationic Rhodamine B (Rh B) dye and the degradation of 2-propanol under visible light irradiation. The rate of Rh B decolorization and 2-propanol degradation over  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ /palygorskite was about 2 and 2.5 times faster than that of the corresponding bare  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ , respectively.

**Key words:**  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ /palygorskite; Rh B decolorization; 2-propanol degradation; visible light