

# C@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 复合材料的可见光催化性能研究

姜向东,魏崇,李炳鑫,苏帅,崔佳宝

(河南师范大学 化学化工学院,河南 新乡 453007)

**摘要:**以具有碳纤维原始结构的 C@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 为前驱体材料,利用沉淀法将其与 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 进行不同比例复合制得 C@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 三元复合物.利用 XRD、FESEM、XPS、UV-Vis DRS、PL 等测试手段对合成样品进行表征,并测试了其可见光催化性能.结果表明,C@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的引入能够显著提高 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 的光催化性能及稳定性,其中 CZ-AP1 样品对亚甲基蓝(MB)具有最佳的去除能力,经过 4 次循环测试后仍能保持 85% 的去除效率,这主要是由于碳纤维、ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 和 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 三者之间的协同作用,有效增强了 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 对可见光的吸收及实现了光生电子-空穴对的有效分离.

**关键词:**Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>;ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>;碳纤维;异质结;可见光催化

**中图分类号:**O643.36

**文献标志码:**A

Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 作为一种窄带隙的(带隙宽度~2.4 eV)n 型半导体材料,具有独特的光氧化能力,可用于有效降解有机污染物<sup>[1-4]</sup>.Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 适宜的价带(VB)能级(-2.9 eV)使其具有强氧化能力;导带中形成的离域  $\pi^*$  键,有利于电子-空穴对的分离,此外 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 的诱导效应也会加快电子和空穴的有效分离,从而使得 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 表现出优良的光催化活性<sup>[3]</sup>.然而 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 的应用仍然受到许多因素的影响,如对可见光捕获效率低,电子空穴对重组概率高,稳定性较差等<sup>[5]</sup>.为此,研究者们已经提出了许多措施来克服其局限性,包括形貌调控<sup>[6]</sup>、元素掺杂<sup>[7]</sup> 和与其他半导体复合<sup>[8-9]</sup> 等.在上述方法中,Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 与其他半导体复合是改善 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 光催化活性的有效策略.如 Patil 等<sup>[10]</sup> 将 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 纳米颗粒生长在六棱体 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 光催化剂表面,形成异质结复合材料,其中含 5% NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (质量分数)纳米颗粒的光催化剂在光照 10 min 时对 MB 的降解率高达 98%.Dong 等<sup>[11]</sup> 将 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 颗粒生长到纤维状 ZnO 的表面,形成异质结,对罗丹明 B(RhB)的降解率达到 93%.碳材料复合催化剂在光催化反应过程中,碳材料能充当电子载体将被激发的电子迅速转移而不是聚集在光催化剂上,从而减小光生电子-空穴对的复合概率,增加光生电子的寿命.如 Xu 等<sup>[12]</sup> 将石墨烯与 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 相结合大大提高了其光催化活性和稳定性.

本文采用溶胶凝胶法制备了具有碳纤维原始结构的 C@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 前驱体材料,随后通过沉淀法将其与不同比例的 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 颗粒复合形成三元异质结,有效提高了 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 的光催化性能及稳定性,对光催化机理进行了探讨.

## 1 实验部分

### 1.1 样品的制备

#### 1.1.1 C@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 前驱体的制备

将物质的量之比为 1 : 2 的 Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O 和 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O 分别溶于 20 mL 的去离子水中,

收稿日期:2019-04-10;修回日期:2019-04-30.

基金项目:国家自然科学基金(21573059);河南省高等学校重点科研项目(18A150033);河南师范大学博士启动基金(qd17121;qd16109).

作者简介(通信作者):姜向东(1964-),男,河南新乡人,河南师范大学教授,主要从事光催化与气敏材料研究, E-mail: chemenglx@126.com.

搅拌 10 min 后,加入适量的 C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub> · H<sub>2</sub>O,搅拌 30 min 后,将所得的溶液加热至 70 °C 直至形成溶胶凝胶。取适量棉纤维浸入溶胶凝胶中,干燥后在氮气气氛下 500 °C 煅烧得到碳纤维结构的 C@ ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 前驱体。

### 1.1.2 C@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

按照 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 与 C@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 前驱体物质的量之比为 1 : 1、4 : 1、7 : 1、10 : 1,分别称取不同质量的 C@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 前驱体(此处,由于 C@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 前驱体中 C 的质量较小忽略不计,主要按 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 计算)加入到 40 mL 的去离子水中超声分散 30 min。将 1 mmol 的 AgNO<sub>3</sub> 加入上述溶液中搅拌后滴加 Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> · 12H<sub>2</sub>O 形成沉淀,离心,洗涤,干燥。所得样品分别标记为 CZ-AP1、CZ-AP4、CZ-AP7、CZ-AP10。

纯 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 颗粒的制备:将 1 mmol 的 AgNO<sub>3</sub> 加入 40 mL 的去离子水中搅拌溶解均匀后,滴加 Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> · 12H<sub>2</sub>O 至沉淀完全,洗涤,干燥,得到产品。

## 1.2 样品的表征

采用德国 Bruker X 射线衍射仪(XRD;D8 Advance,Cu Kα1 辐射,λ=0.154 178 nm,电压 40 kV,电流 100 mA)表征合成样品的晶体结构;场发射扫描电镜(FESEM;SU8010)观察样品的微观形貌和结构,并用 EDS(X-MAX-20)对样品的组成进行检测;Thermo X 射线光电子能谱仪(XPS;ESCALAB250Xi,单色 Al Kα 辐射,E=1 486.6 eV)分析样品的元素组成及化合态;采用 PerkinElmer 公司的紫外可见分光光度计(Lambda 950)测试样品的紫外可见漫反射光谱(UV-Vis DRS),BaSO<sub>4</sub> 为参比物质;SHIMADZU 型荧光光谱仪(RF-5301PC)检测样品的荧光光谱(PL)。样品的 Zeta 电位测试是在 Zetasizer Nano ZS90 (Malvern Instruments) 仪器上进行的。

## 1.3 样品的光催化性能测试

以 50 mL,10 mg/L 的亚甲基蓝溶液(MB)作为目标降解物,利用自制的光催化反应器进行光催化降解实验。催化剂的用量为 50 mg,光源为 300 W Xe 灯,采用滤光片(λ>420 nm)滤去紫外光。其余操作同文献[13]。

# 2 实验结果与讨论

## 2.1 样品的 XRD 分析

图 1 为 C@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 样品和复合不同比例 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 后样品的 XRD 图谱。对比标准图谱(JCPDS 06-0505)可知样品的衍射峰 2θ=20.884°、29.695°、33.292°、36.587°、47.791°、52.695°、55.021°、57.283°、61.826°、70.119°、72.161°,分别对应于 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 的(110)、(200)、(210)、(211)、(310)、(222)、(320)、(321)、(400)、(420)、(421)晶面,而 2θ=35.264°处的峰对应于 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (JCPDS 22-1012)的(311)晶面。从图中可以看出,复合样品中随着 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 含量的增加,XRD 图谱中的 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 的衍射峰逐渐变强,同时 C@Zn-Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 含量的减少,使得 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 峰逐渐变弱。

## 2.2 样品的 FESEM 及元素分布图

图 2 为所制备材料的 FESEM 照片。从图 2a 中可以看出纯的碳纤维为表面光滑的带状结构,负载 Zn-Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 后,C@ ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 样品中 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 呈片层状形貌负载在碳纤维表面。进一步复合 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 后的三元材料中(图 2(e-f)),Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 颗粒紧密附着在 C@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 材料的表面,这有助于异质结的形成,在光催化反应中有利于加快电子的传输和转移。随着复合量的增大,Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 颗粒逐渐增多,三元复合物表面更加粗糙。

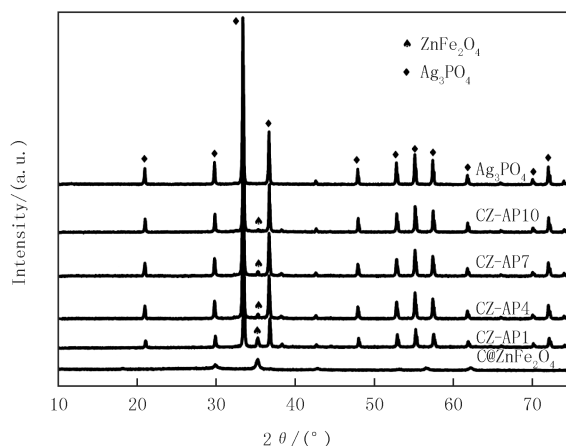


图 1 CZ-AP 系列样品的 XRD 图  
Fig.1 XRD patterns of CZ-AP samples

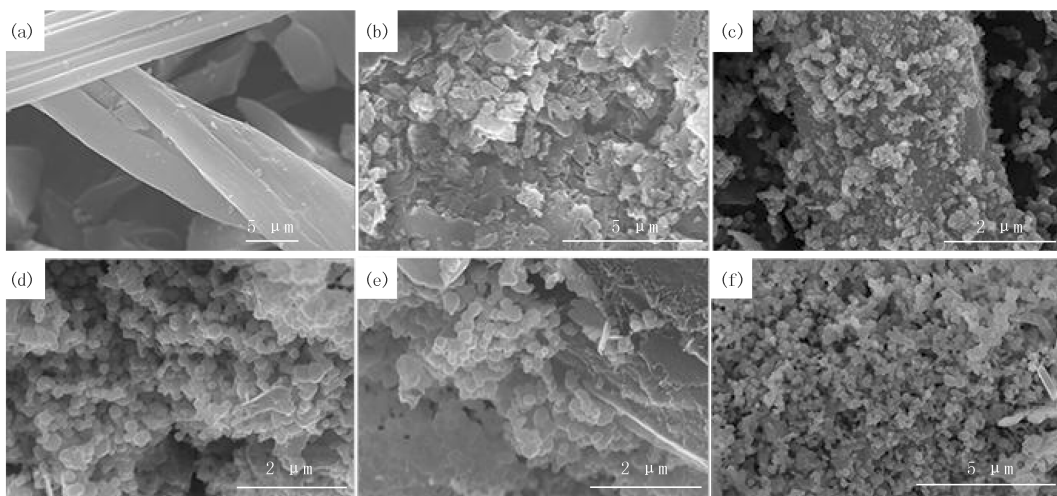


图2 碳纤维 (a) 和 C@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (b), CZ-AP1 (c), CZ-AP4 (d), CZ-AP7 (e), CZ-AP10 (f) 样品的 FESEM 图

Fig. 2 FESEM images of carbon fiber(a) and C@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(b), CZ-AP1 (c), CZ-AP4 (d), CZ-AP7 (e), CZ-AP10 (f) samples

为了研究合成样品中的元素分布,对样品做了元素扫描,结果如图 3 所示.可以看到 CZ-AP1 复合物中含有 Ag, P, O, Zn, Fe, C 6 种元素, Ag, P, O, Zn, Fe 元素均匀分布在 C 纤维表面.

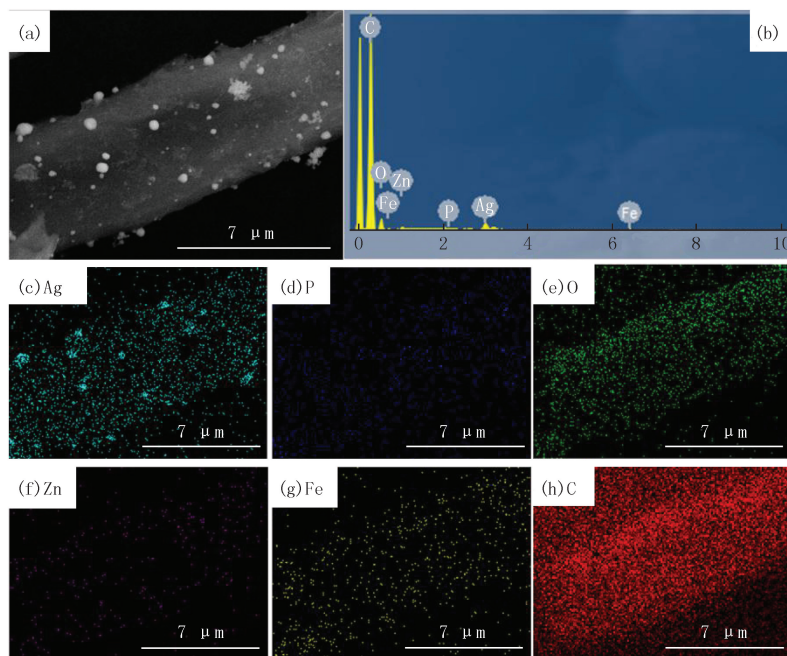


图3 CZ-AP1 样品的 FESEM 图 (a), EDS 能谱图 (b) 及 Ag (c), P (d), O (e), Zn (f), Fe (g), C (h) 的元素分布图

Fig. 3 FESEM image (a), EDS spectrum (b) and Ag (c), P (d), O (e), Zn (f), Fe (g), C (h) elements distribution of CZ-AP1 sample

### 2.3 样品的 XPS 分析

为了进一步表征合成样品中元素的组成及化合态,采用 XPS 对其进行了测试,如图 4 所示,复合材料中存在 Zn, Fe, Ag, P, O, C 6 种元素,与元素扫描图结果一致.图 4a 是 Zn 2*p* 的高分辨图谱,在 1 021.9 eV 和 1 044.9 eV 处有两个峰分别对应于 Zn 2*p*<sub>3/2</sub> 和 Zn 2*p*<sub>1/2</sub> 的轨道结合能,说明复合物中 Zn 以 +2 的形式存在<sup>[14]</sup>.图 4b 中复合物的 Fe 2*p* 可以拟合为 712.3 eV (Fe 2*p*<sub>3/2</sub>), 725.0 eV (Fe 2*p*<sub>1/2</sub>) 和 719.8 eV 处的峰,表明 Fe<sup>3+</sup> 存在于 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 中<sup>[14]</sup>.Ag 3*d* 的高分辨图谱如 4c 所示,可以拟合为 367.9 eV (Ag 3*d*<sub>5/2</sub>) 和 373.9 eV (Ag 3*d*<sub>3/2</sub>) 两个峰,这与文献纯 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 中 Ag<sup>+</sup> 的 367.96 eV 和 373.83 eV 的峰几乎一样,图 4d 中 P 的

133.1 eV结合能表明 P 以 +5 价存在于 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 中<sup>[15]</sup>.图 4e 中的 O 1s 可以拟合为 530.4、531.5、532.8 eV 3 个峰,其中 530.4 eV 处的峰是由晶格氧引起的,其余的两个峰则可能是由于复合物中形成了 C—O 键或者 C=O 键<sup>[16]</sup>.图 4f 为 C 1s 的高分辨图谱,可以拟合为 4 个峰,其中结合能为 284.6 eV 的峰归因于 C=C 键,其余的 3 个峰 285.3、286.4、288.6 eV 则分别对应于复合材料表面的 C—C 键、C—OH 键和 C=O 键<sup>[16]</sup>.

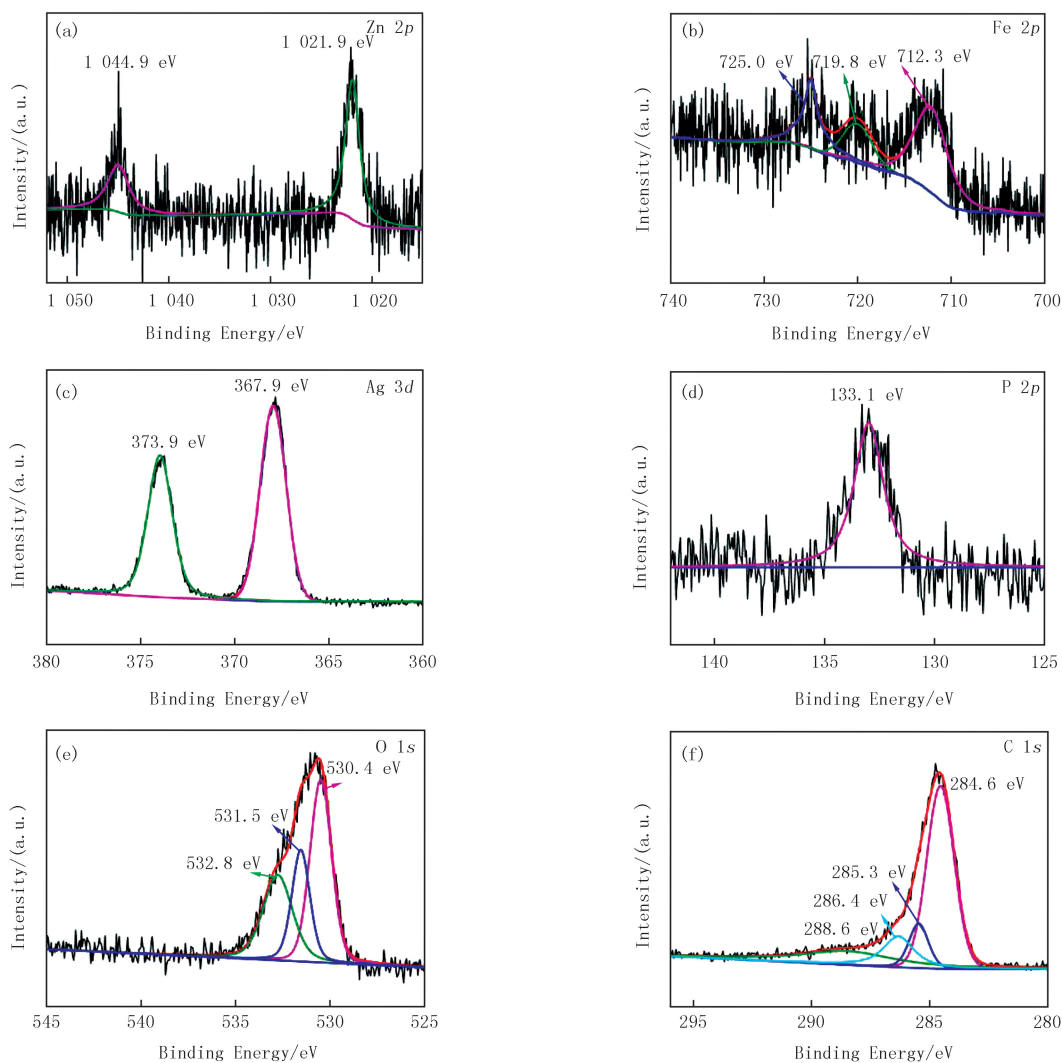


图 4 样品 CZ-AP1 的 XPS 图谱. Zn 2p(a), Fe 2p(b), Ag 3d(c), P 2p(d), O 1s(e), C 1s(f)

Fig.4 XPS spectra of CZ-AP1. Zn 2p(a), Fe 2p(b), Ag 3d(c), P 2p(d), O 1s(e), C 1s(f)

## 2.4 样品的光学性能分析

图 5 为制备样品的紫外-可见漫反射(UV-Vis)光谱图和室温光致发光(PL)图谱.与文献[12]相比 C@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 在可见光区有着很高的吸收(图 5a),这是由于 C@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 存在较多的碳,增加了对可见光的吸收,而 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 不仅在紫外光区有着非常好的吸收,对可见光的吸收也较好.在复合物中随着 C@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 复合量的增加,复合材料在可见光区的吸收峰逐渐提高.当复合量为 1:1 时,CZ-AP1 复合材料对可见光的吸收最好,这有助于提高其光催化性能.室温光致发光光谱(PL)用来表征合成材料中电子和空穴对相对分离程度<sup>[17]</sup>.图 5b 是纯 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 颗粒和不同比例负载样品在 320 nm 激发波长下测试得到的 PL 图谱,从图中可以看出在 470、485、495、533 nm 处有 4 个发射峰,其中在 533 nm 处较强的发射峰是由于 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 受到光照激发产生的电子空穴对复合时发出的荧光<sup>[18]</sup>.而 485 nm 处的峰对应于近带边发射,470 和 495 nm 处的峰可能是由于材料本身的缺陷导致的<sup>[19]</sup>.在 533 nm 处复合材料的峰由强到弱顺序为 CZ-AP1,CZ-AP4,CZ-AP7,CZ-AP10.当 C@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 与 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 的比例为 1:1 时荧光的强度最低,说明光生电子与空穴复合

的几率最低,有利于光催化效率的提升.

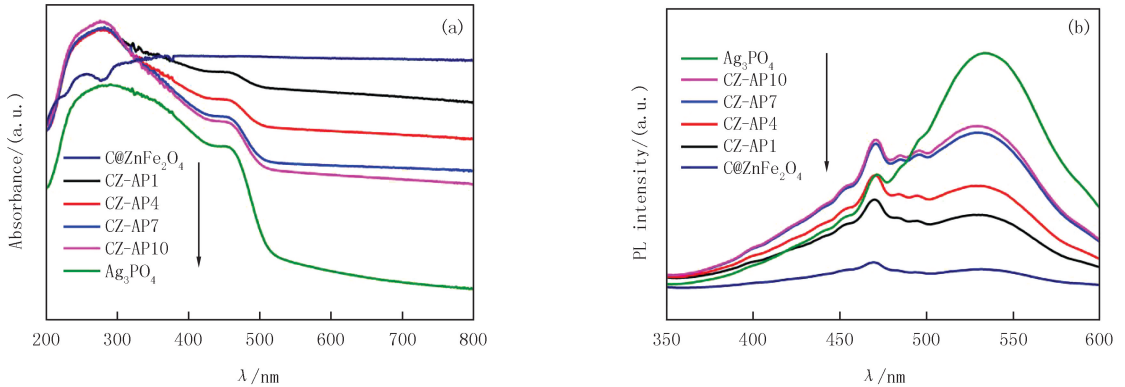


图5 样品的紫外-可见漫反射光谱图 (a) 和 PL 光谱图 (b)

Fig.5 UV-Vis diffuse reflectance spectra (a) and photoluminescence spectra (b) of samples

## 2.5 样品的光催化性能分析

以 MB 为目标降解物测试了材料的光催化能力.经 Zeta 电位测试得出  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{C@ZnFe}_2\text{O}_4$ , CZ-AP1, CZ-AP4, CZ-AP7 和 CZ-AP10 样品的 Zeta 电位值分别为  $-18.2$ ,  $-38.8$ ,  $-35.0$ ,  $-29.8$ ,  $-33.4$  和  $-23.9$  mV, 材料表面所带电荷均为负电荷, 容易吸附带正电荷的阳离子型染料, 而 MB 是阳离子型染料<sup>[4]</sup>, 因此催化剂容易吸附 MB 至表面, 这将有利于光催化降解.如图 6a 所示, 各样品对 MB 均有不同程度的吸附, 相比较而言, 纯  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  和  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  样品对 MB 的吸附能力较弱, 与碳纤维复合以后, 形成的  $\text{C@ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$  复合物对 MB 的吸附效果随着  $\text{C@ZnFe}_2\text{O}_4$  含量的增加而增强, 说明碳纤维的存在有利于催化剂对染料的吸附.经过可见光照射 40 min 后, 纯  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  颗粒, CZ-AP1, CZ-AP4, CZ-AP7, CZ-AP10 对亚甲基蓝溶液的去效率分别为 90%、98%、94%、94%、93%.与纯  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  颗粒相比较, 负载  $\text{C@ZnFe}_2\text{O}_4$  之后的复合材料光催化效率得到了提高.这是由于  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  与  $\text{C@ZnFe}_2\text{O}_4$  之间形成了异质结, 在光照的作用下, 材料表面的电子更加容易与空穴实现分离; 同时碳纤维作为一种碳材料有着较强的吸附性能够吸附溶液中的有机分子基团, 使得催化剂能够快速充分与溶液中的染料分子接触, 加速 MB 的去除效果.进一步分析, 当  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  和  $\text{C@ZnFe}_2\text{O}_4$  的复合比例为 1:1 时, CZ-AP1 样品对溶液中 MB 染料的去除效果最好, 这可能是由于该比例下,  $\text{C@ZnFe}_2\text{O}_4$  的含量最高, 对可见光的吸收利用最好, 这一点可从图 5a 的紫外可见漫反射图谱中得到证明, 同时该比例下, 形成的异质结数量最多, 光生电荷的分离效果最好, 这与前面图 5b 中的 PL 光谱的分析结果一致.随着  $\text{C@ZnFe}_2\text{O}_4$  所占比例的逐渐减少, CZ-AP4、CZ-AP7 和 CZ-AP10 样品中碳纤维逐渐减少, 对 MB 暗吸附的效果逐渐减弱, 同时复合材料中能形成的有效异质结数量也在减少, 因此光催化性能就逐渐降低.

为了测试材料的循环性能, 对  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ , CZ-AP1 样品进行 4 次光催化降解 MB 循环测试.从图 6b 中可以看出纯  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  在循环测试过程中, 光催化性能衰减的较为严重, 经 4 次循环后光催化效率降至 57%, 而 CZ-AP1 样品在经过 4 次循环之后还能够保证在 30 min 内对 MB 溶液的降解率达到 85%, 说明 CZ-AP1 样品中  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  与  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  异质结的存在大大增强了材料的稳定性.

## 2.6 样品的光催化机理分析

复合材料的光催化机理如图 7 所示, 由于  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  和碳纤维的存在增加了  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  对可见光的吸收利用, 因此, 可见光照射下,  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  和  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  中将有更多的电子受激发从价带跃迁到导带.由于  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  的导带(CB)和价带(VB)位置均高于  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  的导带和价带<sup>[10]</sup>, 因此  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  导带中的电子可以很容易地转移到  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  导带及碳纤维上, 同时  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  价带中的光生空穴可以转移到  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  的价带上, 实现光生电荷的有效分离.由于  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  的导带位置低于  $\text{E}(\text{O}_2/\cdot\text{O}_2^-)$ , 所以其表面电子不容易将  $\text{O}_2$  氧化为  $\cdot\text{O}_2^-$ <sup>[20]</sup>, 而迁移到  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  表面和由  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  迁移到碳纤维表面的电子将与  $\text{O}_2$  反应生成的  $\cdot\text{O}_2^-$  降解 MB; 同时  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  和  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  价带上的光生空穴具有很强的氧化能力, 容易将 MB 催化降解.

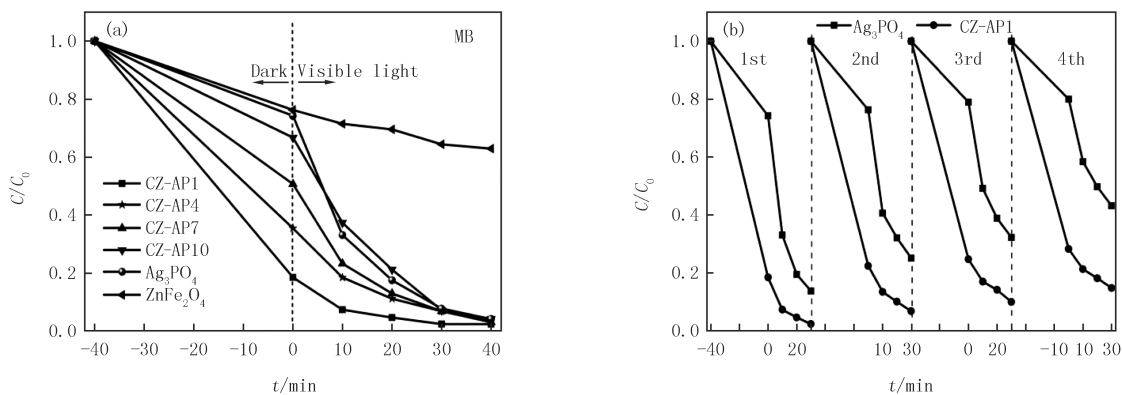


图 6 制备样品光催化降解 MB 溶液效果图 (a) 和 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, CZ-AP1 的光催化降解 MB 循环测试 (b)

Fig. 6 Photodegradation efficiencies of MB by prepared samples (a) and cycling tests for the photodegradation of MB by Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, CZ-AP1 (b)

### 3 结 论

采用溶胶凝胶法制备出具有碳纤维原始结构的 C@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 前驱体,随后通过沉淀法将其与 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 颗粒进行复合得到三元复合材料. ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 和 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 颗粒紧密接触并都附着在碳纤维的表面,实现了电子-空穴对的有效分离,增加了参与催化的活性空穴的数量,提高了催化剂的光稳定性和可回收性.所制备的 CZ-AP 系列样品对 MB 的去除效果均高于纯 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 颗粒,其中 CZ-AP1 样品的去除效果最佳,在经过 4 次循环测试后对染料去除率仍能保持在 85%,证明了材料具有良好的稳定性.该三元异质结的构建将有利于推进 Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 基光催化剂的应用研究.

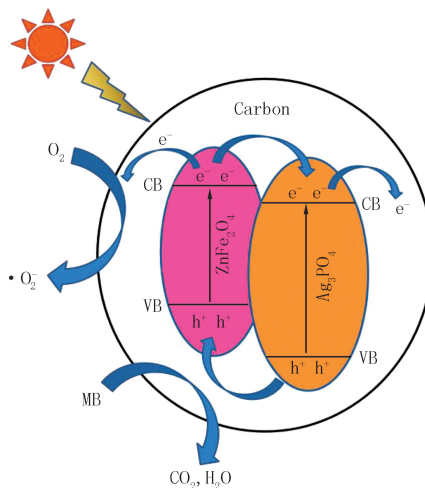


图 7 CZ-AP 复合材料的光催化机理图

Fig. 7 Photocatalytic mechanism diagram of CZ-AP composites

### 参 考 文 献

- [1] Miao X L, Yue X Y, Shen X P, et al. Nitrogen-doped carbon dot-modified Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/GO photocatalyst with excellent visible-light-driven photocatalytic performance and mechanism insight[J]. Catalysis Science & Technology, 2018, 8(2): 632-641.
- [2] Shi E, Xu Z L, Wang W J, et al. Ag<sub>2</sub>S-doped core-shell nanostructures of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ultrathin film: Major role of hole in rapid degradation of pollutants under visible light irradiation[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 366: 123-132.
- [3] Yan Q, Su Y, Fei X F, et al. Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>@Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> core/shell nanorod arrays for visible light degradation of organic contaminants[J]. Materials Research Express, 2019, 6(6): 065009.
- [4] Martin D J, Liu G, Moniz S J, et al. Efficient visible driven photocatalyst, silver phosphate: performance, understanding and perspective[J]. Chemical Society reviews, 2015, 44(21): 7808-7828.
- [5] Sofi F A, Majid K. Enhancement of the photocatalytic performance and thermal stability of an iron based metal-organic-framework functionalised by Ag/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>[J]. Materials Chemistry Frontiers, 2018, 2(5): 942-951.
- [6] He H, Guo M N, Cao J, et al. Facile synthesis and excellent photocatalytic activity of Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> nanospheres for contaminants elimination [J]. Materials Letters, 2019, 244: 54-57.
- [7] Zhang S N, Zhang S J, Song L M. Super-high activity of Bi<sup>3+</sup> doped Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> and enhanced photocatalytic mechanism[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2014, 152/153: 129-139.

- [8] Zhong K, Su J. Study on the visible-light photocatalytic performance of  $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Cu}_2\text{O}$  composite[J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2018, 45(3): 1207-1216.
- [9] Jia Y L, Ma Y, Zhu L L, et al. Efficient visible-light-responsive photocatalyst: Hybrid  $\text{TiO}_2\text{-Ag}_3\text{PO}_4$  nanorods[J]. *Chemical Physics*, 2019, 521: 1-4.
- [10] Patil S S, Tamboli M S, Deonikar V G, et al. Magnetically separable  $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{NiFe}_2\text{O}_4$  composites with enhanced photocatalytic activity[J]. *Dalton transactions*, 2015, 44(47): 20426-20434.
- [11] Dong C, Wu K L, Li M R, et al. Synthesis of  $\text{Ag}_3\text{PO}_4\text{-ZnO}$  nanorod composites with high visible-light photocatalytic activity[J]. *Catalysis Communications*, 2014, 46: 32-35.
- [12] Xu L, Huang W Q, Wang L L, et al. Mechanism of superior visible-light photocatalytic activity and stability of hybrid  $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Graphene}$  nanocomposite[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118(24): 12972-12979.
- [13] Zhao X H, Su S, Wu G L, et al. Facile synthesis of the flower-like ternary heterostructure of  $\text{Ag}/\text{ZnO}$  encapsulating carbon spheres with enhanced photocatalytic performance[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 406: 254-264.
- [14] Chen X, Dai Y, Guo J, et al. Novel Magnetically Separable Reduced Graphene Oxide (RGO)/ $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$  Nanocomposites for Enhanced Photocatalytic Performance toward 2, 4-Dichlorophenol under Visible Light[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, 55(3): 568-578.
- [15] Cao W, Gui Z, Chen L, et al. Facile synthesis of sulfate-doped  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  with enhanced visible light photocatalytic activity[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 200: 681-689.
- [16] Yang X F, Cui H Y, Li Y, et al. Fabrication of  $\text{Ag}_3\text{PO}_4\text{-Graphene}$  composites with highly efficient and stable visible light photocatalytic performance[J]. *ACS Catalysis*, 2013, 3(3): 363-369.
- [17] 刘海津, 杜翠伟, 魏丹丹, 等.  $\text{SnO}_2/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  复合光催化剂的制备及可见光催化性能研究[J]. *河南师范大学学报(自然科学版)*, 2018, 46(5): 48-55.
- [18] Gan L, Xu L, Qian K. Preparation of core-shell structured  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  incorporated  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  nanocomposites for photocatalytic degradation of organic dyes[J]. *Materials & Design*, 2016, 109: 354-360.
- [19] Li J Q, Liu Z X, Zhu Z F. Enhanced photocatalytic activity in  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4\text{-ZnO-Ag}_3\text{PO}_4$  hollow nanospheres through the cascaded electron transfer with magnetical separation[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 636: 229-233.
- [20] Yang F, Wang B, Zhou S, et al. Micropore-enriched  $\text{CuO}$ -based silica catalyst directly prepared by anionic template-induced method and its boosting catalytic activity in olefins epoxidation[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2017, 246: 215-224.

## Visible light photocatalytic activity of $\text{C@ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ composites

Lou Xiangdong, Wei Chong, Li Bingxin, Su Shuai, Cui Jiabao

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Henan Normal University, Xinxing 453007, China)

**Abstract:**  $\text{C@ZnFe}_2\text{O}_4$  with carbon fiber original structure is used as precursor material, which is combined with  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  by precipitation method to obtain  $\text{C@ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$  ternary composites. The synthesized samples were characterized by XRD, FESEM, XPS, UV-Vis DRS and PL. The visible light catalytic properties of samples were also tested. The results show that the introduction of  $\text{C@ZnFe}_2\text{O}_4$  can significantly improve the photocatalytic performance and stability of  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ . The CZ-AP1 sample has the best removal ability for methylene blue (MB), and remains 85% removal efficiency after 4 cycling experiments. It is mainly due to the synergy among carbon fiber,  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  and  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ , which effectively enhances the absorption of visible light by  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  and achieves efficient separation of photogenerated electron-hole pairs.

**Keywords:**  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ ;  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ; carbon fiber; heterostructure; visible light photocatalysis

[责任编辑 赵晓华 陈留院]