

Ag₃PO₄ 光催化-臭氧催化氧化协同降解苯酚

安伟佳^{1,2}, 杨 涛², 田玲玉^{2,3}, 崔文权², 梁英华^{1,2}

(1. 华北理工大学冶金与能源学院, 河北唐山 063210; 2. 华北理工大学化学工程学院, 河北唐山 063210; 3. 唐山国轩电池有限公司, 河北唐山 063009)

[摘要] 以 Ag₃PO₄ 为光催化剂并通入臭氧构建了光催化-催化臭氧氧化协同体系, 大幅度提高了对苯酚的降解效率。协同处理 6 min 后可将 30 mg/L 的苯酚溶液完全降解, 在达到相同降解效率时, 与单一氧化技术相比时间缩短了 3 倍。协同体系降解性能的提升源于臭氧的亲电特性, 不仅加速了光生电荷的迁移, 提升了光催化降解活性; 同时还有效提高了臭氧利用效率, 催化分解臭氧能产生更多的羟基自由基($\cdot\text{OH}$), 协同促进了苯酚的降解矿化性能。进一步通过猝灭实验验证了 $\cdot\text{OH}$ 是协同降解体系的主要活性物种, 考察了臭氧浓度、催化剂投加量、苯酚浓度和酸碱性和对降解效率的影响, 探讨了光催化-臭氧催化氧化协同降解苯酚的降解机理。

[关键词] 光催化; 臭氧催化氧化; 协同降解; 磷酸银

[中图分类号] X703.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2023)01-0083-06

Synergistic degradation of phenol by Ag₃PO₄ photocatalytic-ozone catalytic oxidation

AN Weijia^{1,2}, Yang Tao², TIAN Lingyu^{2,3}, CUI Wenquan², LIANG Yinghua^{1,2}

(1. College of Metallurgical Engineering, North China University of Science and Technology, Tangshan 063210, China; 2. College of Chemical Engineering, North China University of Science and Technology, Tangshan 063210, China; 3. Tangshan Guoxuan Battery Co., Ltd., Tangshan 063009, China)

Abstract: A photocatalytic-catalytic ozone oxidation synergistic system was constructed with Ag₃PO₄ as photocatalyst and ozone was introduced, which greatly improved the degradation efficiency of phenol. The phenol (30 mg/L) solution could be completely degraded after 6 minutes and the time was shortened by 3 times compared with the single oxidation technology when the same degradation efficiency was achieved. The improvement of the synergistic degradation performance was due to the electrophilic characteristics of ozone. It not only accelerated the migration of photogenerated charges and improved the photocatalytic degradation activity, but also improved the efficiency of ozone utilization, and catalyzed the decomposition of ozone to generate more hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}$) to synergistically improved the degradation and mineralization performance of phenol. It was further verified that $\cdot\text{OH}$ was the main active species in the synergistic degradation system by quenching experiments. The effects of ozone concentration, catalyst dosage, phenol concentration and acidity and alkalinity on the degradation efficiency were investigated, and the photocatalysis-ozone catalytic oxidation synergistic degradation mechanism was proposed.

Key words: photocatalysis; ozone catalytic oxidation; synergistic degradation; Ag₃PO₄

废水的深度处理是社会可持续发展的必然选择。高级氧化技术作为废水深度处理的核心工艺, 其利用在不同条件下产生的具有强氧化能力的 $\cdot\text{OH}$, 将废水中难降解的有机污染物氧化成小分子物质, 具有氧化能力强、处理彻底、无二次污染等优

点^[1-2]。光催化技术可以直接利用太阳光激发催化剂产生光生电子空穴对, 利用生成的活性物种降解污染物。但光催化降解效率偏低, 因此开发新型催化材料或与其他氧化技术结合是提高光催化降解活性的关键^[3-4]。

[基金项目] 河北省自然科学基金重点项目(B2020209017); 河北省教育厅青年基金(QN2022115)

磷酸银(Ag_3PO_4)是一种具有强氧化能力的光催化材料,在催化降解领域备受关注^[5]。窄带隙使其对可见光具有较强的吸收利用能力,同时 PO_4^{3-} 的诱导效应可以促进电荷的快速分离,更重要的是, Ag_3PO_4 的价带电位接近2.9 V,具有很强的氧化能力,可以直接降解水体中的有机污染物。因此, Ag_3PO_4 在可见光照射下表现出良好的光催化氧化性能。

臭氧氧化技术常应用在污染物的高效处理中,在标准条件下 O_3 的氧化还原电位为2.07 eV,其强氧化性可直接矿化有机污染物^[6-7]。但 O_3 通常会攻击有机污染物电子云密度高的位置,这导致 O_3 的直接氧化具有选择性且不能完全矿化^[8-9]。同时 O_3 可在催化作用下分解产生 $\cdot\text{OH}$,间接无选择性地降解有机污染物,这也是臭氧氧化的重要途径。

综上所述,将光催化和臭氧氧化技术结合,以 Ag_3PO_4 为光催化剂并通入 O_3 构建光催化-臭氧催化氧化耦合体系。利用臭氧的亲电性促进光生电荷的分离,在提高光催化降解性能的同时加速臭氧分解成活性自由基,增强臭氧的催化氧化能力,最终实现有机物的高效处理。本实验以苯酚为目标降解物,研究了协同体系的氧化性能,并讨论了 O_3 浓度、催化剂投加量、苯酚浓度和酸碱性等因素对协同降解效率的影响。

1 实验部分

1.1 实验试剂

硝酸银(AgNO_3 , 99.8%)、磷酸氢二钠(Na_2HPO_4 , 99%)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP, 相对分子质量1 300 000)、三乙醇胺(TEOA, 98%)、异丙醇(IPA, 99.7%)和对苯醌(BQ, 99%)均购于上海阿拉丁试剂有限公司,苯酚和无水乙醇购于天津市永大化学试剂有限公司。所有试剂均未进一步纯化,整个实验过程中使用的水为蒸馏水。

1.2 Ag_3PO_4 催化剂的制备

采用沉淀法制备 Ag_3PO_4 ^[10]。称取2.4 g AgNO_3 加入到120 mL含有2.0 g的PVP水溶液中,室温搅拌30 min使其充分溶解。称量0.84 g Na_2HPO_4 溶于50 mL去离子水中搅拌溶解,随后将其逐滴滴加到上述 AgNO_3 溶液中,继续搅拌30 min后静置,将得到的黄色沉淀物用去离子水和无水乙醇各洗涤3次后放置于烘箱中(65 °C)干燥8 h,得到 Ag_3PO_4 催化剂。

1.3 催化剂的表征

通过D/MAX2500PC型X射线衍射仪(XRD,日本理学株式会社)分析样品的物相和晶体结构;样品的微观形貌采用S-4800型场发射扫描电子显微镜(SEM,日本日立)进行测试;通过HR800型显微共焦拉曼光谱仪(美国HORIBA)分析样品的电子结构性质;采用Perkin Elmer 2 000型傅里叶变换红外光谱仪(美国铂金埃尔默)对样品的化学键和官能团进行分析;样品的吸光性能通过UV1901型紫外-可见漫反射光谱仪(UV-Vis DRS,上海奥析)测试;采用F-7000FL型分子荧光光谱仪(日立)测试样品的荧光性质;采用X射线光电子能谱仪(XPS)(日本岛津/Kratos)确定样品价带位置;光电流测试在CHI660E型电化学工作站上完成(上海辰华),采用三电极工作体系,电解液为0.5 mol/L的 Na_2SO_4 溶液。

1.4 催化性能测试

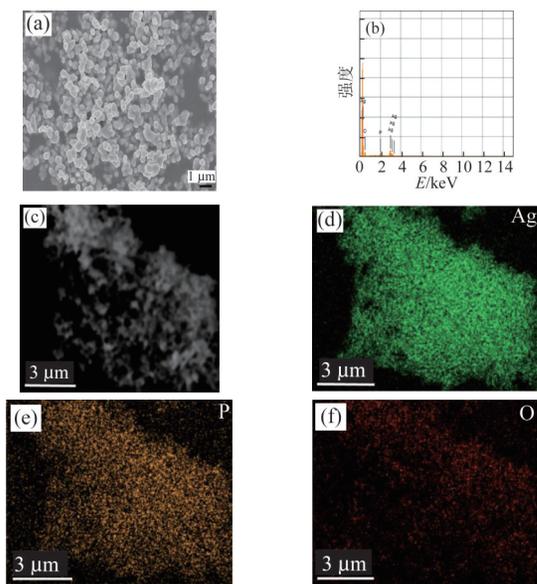
在自制的石英反应系统中进行光催化-臭氧催化氧化降解实验。采用氙灯光源(CEL-HXF300)垂直照射方式,配备420 nm的截止滤光片,光源距离滤光片10 cm,采用循环水,控制温度在25 °C。臭氧由臭氧发生器(3S-T10型,北京)产生,采用臭氧分析仪确定气相浓度,尾气用KI溶液吸收。在协同降解测试过程中,将0.1 g的 Ag_3PO_4 加入到100 mL 30 mg/L的苯酚溶液中,磁力搅拌30 min使其达到吸附-脱附平衡。随后打开光源并通入 O_3 9.2 mg/min进行活性测试。每间隔一定时间取样3 mL,采用0.45 μm 的滤膜过滤,通过高效液相色谱(HPLC)检测苯酚溶液的浓度。单独氧化技术降解实验与之类似,区别在于不通入臭氧或者不开光源。总有机碳量(TOC)采用总有机碳分析仪(日本岛津,TOC-LCPH型)测试,取样15 mL选取NPOC法进行检测。根据准一级动力学反应研究降解过程中的动力学常数^[11]。

2 结果与讨论

2.1 光催化剂的结构表征

为了分析催化剂的形貌特征和元素分布情况,对 Ag_3PO_4 进行了扫描电镜(SEM)、X射线能谱(EDS)和元素分布扫描测试,结果见图1。

图1(a)为 Ag_3PO_4 的SEM,可以看出 Ag_3PO_4 呈球形颗粒,平均粒径为200~300 nm;图1(b)为 Ag_3PO_4 的X射线能谱,可以观测到Ag、P和O元素的峰。为进一



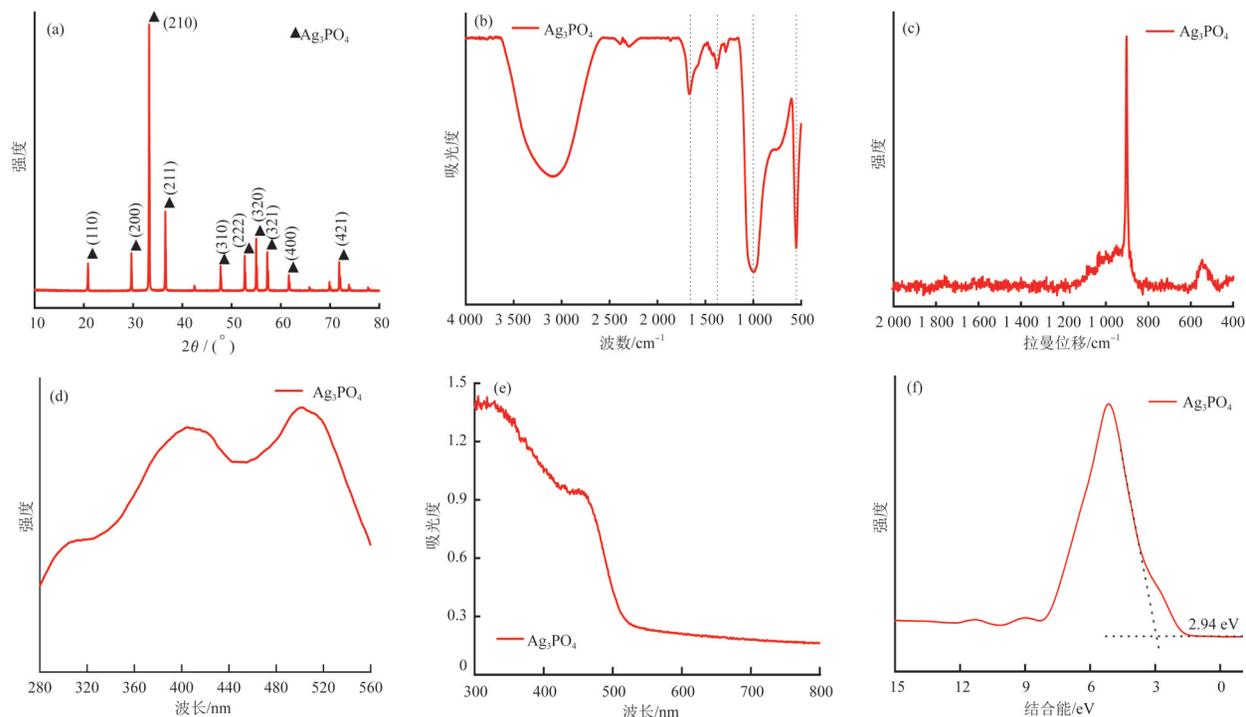
(a) 扫描电镜图(1 μm); (b) EDS 图谱; (c) 扫描电镜图(3 μm);
(d)~(f) 分别对应图 1(c) 的 Ag、P、O 元素分布

图 1 Ag_3PO_4 的扫描电镜、EDS 能谱图谱和元素分布

Fig. 1 SEM, EDS and elemental mapping images of Ag_3PO_4 步分析催化剂元素情况, 对图 1(c) 的样品进行了扫描电镜元素分布扫描测试, 图 1(d)~图 1(f) 分别表示了 Ag、P 和 O 元素的分布情况, 可以表明 Ag_3PO_4 催化剂制备成功。

为分析 Ag_3PO_4 的结构组成及性能, 采用多种表征手段进行分析, 结果见图 2。

图 2(a) 是 Ag_3PO_4 的 XRD 图谱, 可以看出其特征峰分别出现在 20.7° 、 29.8° 、 33.2° 、 36.3° 、 42.2° 、 47.6° 、 52.5° 、 54.8° 、 57.4° 、 61.5° 、 71.8° , 分别对应于 (110)、(200)、(210)、(211)、(220)、(310)、(222)、(320)、(321)、(400)、(421) 晶面, 归属于(JCPDS No. 06-0505) 标准卡片, 尖锐的特征峰表示了样品良好的结晶度; 图 2(b) 是 Ag_3PO_4 的 FT-IR 光谱, 在 $1\ 383$ 、 $1\ 657\ \text{cm}^{-1}$ 处出现振动峰, 分别对应 Ag_3PO_4 表面吸附的羟基和水分子。在 $1\ 000$ 、 $558\ \text{cm}^{-1}$ 处的特征峰与 PO_4^{3-} 中 P—O 基团的伸缩振动有关^[12]; 图 2(c) 是 Ag_3PO_4 的拉曼光谱, 出现在 $912\ \text{cm}^{-1}$ 处的特征峰归属于 PO_4^{3-} 末端氧原子的振动, 而 $567\ \text{cm}^{-1}$ 处的拉曼峰归因于 P—O—P 的对称拉伸^[13]。荧光可用于分析样品中光生电荷的迁移情况, 由图 2(d) 中观测到 Ag_3PO_4 在 405 、 $502\ \text{nm}$ 处分别出现 2 个发射峰, 这是由光生载流子的复合引起的。图 2(e) 为样品的紫外可见光谱, 明显看出 Ag_3PO_4 可以吸收利用 $530\ \text{nm}$ 的可见光, 优异的可见光吸收有利于光催化降解性能。



(a) XRD 图谱; (b) 红外光谱; (c) 拉曼图谱; (d) 荧光光谱; (e) 紫外-可见漫反射图谱; (f) XPS 价带光谱

图 2 Ag_3PO_4 光催化剂的结构性能表征

Fig. 2 Characterization of structure and properties of Ag_3PO_4 photocatalysts

同时在 460 nm 处出现肩峰,这是由于电子从 O 2p 轨道跃迁到 Ag 5s 轨道造成的^[14]。根据 Kubelka-Munk 方程可计算出 Ag_3PO_4 的 E_g 为 2.47 eV^[15-16]。为分析样品的价带位置,进行了 XPS 价带测试,由图 2(f)可知, Ag_3PO_4 的价带(VB)为 2.94 eV,结合禁带宽度,可以确

定 Ag_3PO_4 的导带(CB)位置在 0.47 eV。

2.2 降解性能测试

苯酚作为废水中典型的有机污染物,无色且难以降解,本实验选取其为目标降解产物。考察了不同体系下对苯酚的降解性能,结果见图 3。

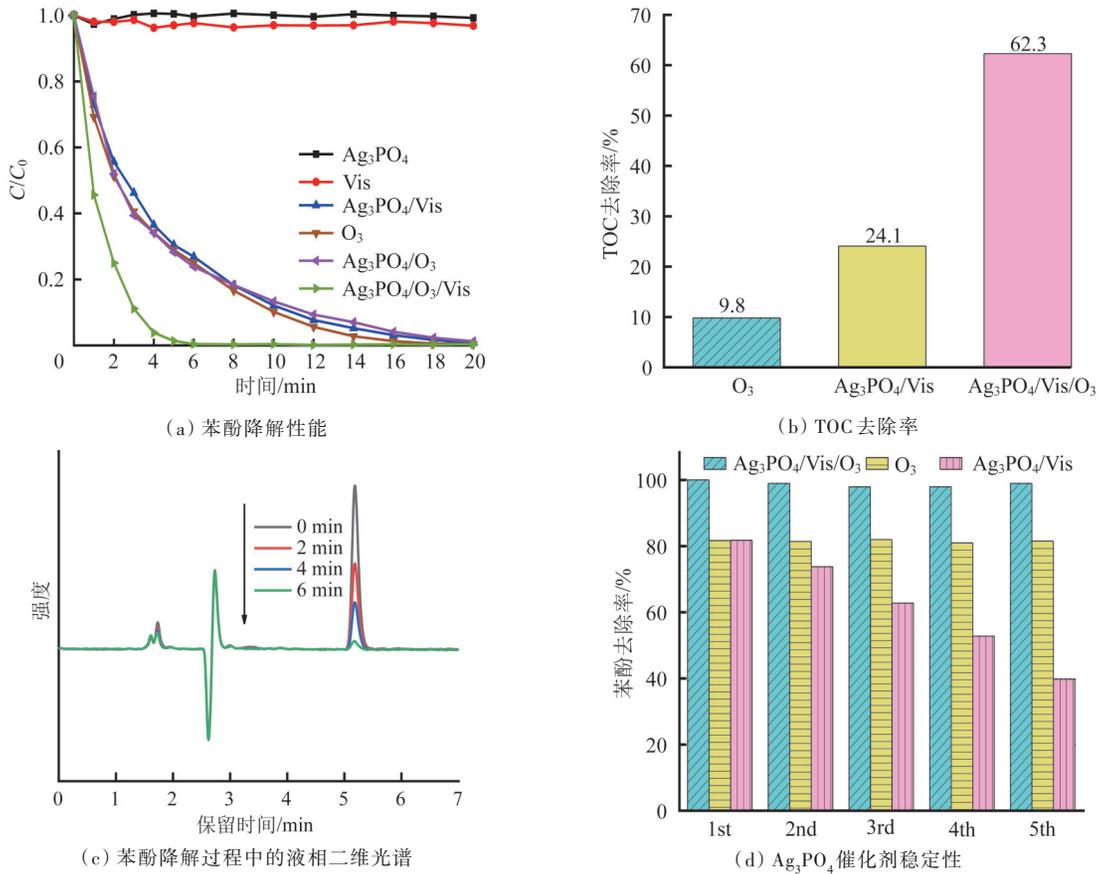


图 3 不同体系对苯酚的降解性能对比

Fig. 3 Comparison of phenol degradation performance of different systems

由图 3(a)可知,苯酚在无光或无催化剂时均不能降解, Ag_3PO_4 在可见光照射下 20 min 可完全降解苯酚溶液,臭氧氧化体系同样展现出类似优异的降解活性。相比之下,在 Ag_3PO_4 光催化-臭氧催化氧化协同体系中,在光照 6 min 后即可将苯酚全部降解,说明光催化与臭氧之间具有良好的协同作用。在达到相同处理能力时,协同体系与单一氧化技术相比时间节省了 3 倍,表明协同体系不仅显著提高了对苯酚的降解能力,还大大减少了反应时间。苯酚溶液的 TOC 值是衡量协同处理性能的重要指标;图 3(b)为不同反应体系的 TOC 去除效率。在可见光照射 20 min 后, Ag_3PO_4 光催化-臭氧催化氧化协同体系 TOC 的去除率为 62.3%,分别是臭氧(9.8%)和

光催化氧化处理效率(24.1%)的 6.36 倍和 2.59 倍,表明光催化-臭氧催化氧化的协同作用是促进降解性能的关键;图 3(c)为不同时间下 HPLC 的二维谱图,属于苯酚特征峰的面积随着时间的增加而减小,最后在 6 min 时苯酚对应的峰面积消失,说明苯酚被降解为小分子;为考察光催化剂对苯酚的降解稳定性,进行了测试分析,结果见图 3(d)。 Ag_3PO_4 循环 5 次之后,光催化降解性能从 82% 下降到 43%,主要是由于 Ag_3PO_4 的光腐蚀现象导致光催化活性下降。相比来看,协同体系对苯酚的降解效率基本没有下降,这是由于臭氧的亲电性有效抑制了 Ag_3PO_4 的光腐蚀现象。

2.3 协同体系活性物种测试及反应机理

为了研究协同降解机理,采用猝灭实验和电子自旋共振(ESR)进行活性物种分析,结果见图 4。

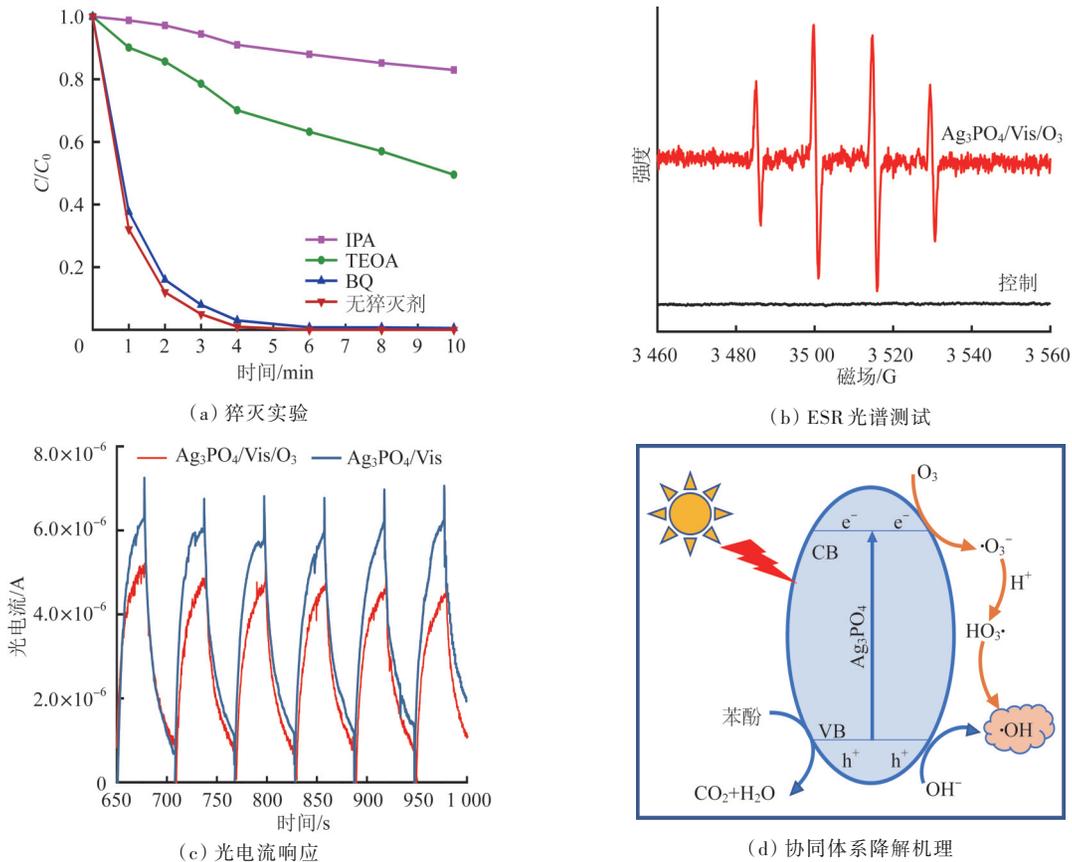
图4 Ag₃PO₄/O₃体系协同降解机理测试及降解机理Fig. 4 Synergistic degradation mechanism test and degradation mechanism diagram of Ag₃PO₄/O₃ system

图4(a)是加入不同猝灭剂后的降解效果,在协同降解体系中加入IPA后,降解性能显著下降,说明·OH是协同降解体系的主要活性物种。同样随着TEOA的加入,协同降解效率下降到50.5%,证实空穴同样具有重要作用。而添加BQ后降解活性几乎没有变化,表明O₂⁻不是降解过程中的主要活性物种^[17]。图4(b)是在协同降解体系中·OH的ESR特征信号峰,进一步证明了·OH在协同体系中的重要作用。为研究体系的光生电荷分离效率,进行了光电流测试,如图4(c)所示。将O₃引入Ag₃PO₄反应体系后,光电流强度较单纯Ag₃PO₄光催化体系有所下降,说明Ag₃PO₄激发产生的部分光电子与臭氧发生反应,促进了臭氧的分解,而不是通过对电极进入电路。这一结果证实了臭氧可以增强光致载流子的快速分离。

根据上述分析,提出了可见光下Ag₃PO₄光催化-臭氧催化氧化协同降解苯酚的机理^[18-19],如图4(d)所示。一方面,臭氧的亲电性可以捕获Ag₃PO₄激发产生的光生电荷并生成O₃⁻,随后与H⁺反应生成HO₃·,

进而分解为·OH。同时,臭氧可利用其强氧化性直接氧化降解苯酚。另一方面,停留在Ag₃PO₄价带上的空穴可以将OH⁻转化为·OH,因为Ag₃PO₄的VB(2.94 eV)大于·OH/OH⁻的电位(2.38 eV)^[5]。此外,光生空穴也可以直接降解苯酚,这与猝灭实验的结果一致。利用臭氧的强氧化性及亲电性,实现了臭氧直接氧化和间接催化氧化有机污染物,有效提升了光生载流子分离效率和催化性能,实现了光催化与臭氧催化氧化作用的协同降解^[20-21]。

3 结论

本研究以Ag₃PO₄为光催化剂构建了光催化-臭氧催化氧化协同体系,并应用于有机污染物的高效降解。协同体系在可见光照射6 min内即可将苯酚全部降解,比单独光催化和臭氧氧化时间节省了3倍,并且在循环5次后依然具有优异的降解稳定性,这种协同作用源于臭氧可以改善Ag₃PO₄光生载流子的分离效率,在促进光催化降解性能的同时提高臭氧的利用

率。同时光生电荷可催化分解 O_3 产生更多的 $\cdot OH$, 实现光催化与臭氧催化氧化的协同作用, 进而高效降解有机污染物。该工作不仅提高了光催化技术的效率, 而且降低了臭氧投加量和尾气处理成本, 为污水中有机污染物的高效去除提供了新思路。

参考文献

- [1] BRILLAS E, GARCIA-SEGURA S. Benchmarking recent advances and innovative technology approaches of Fenton, photo-Fenton, electro-Fenton, and related processes: A review on the relevance of phenol as model molecule[J]. Separation and Purification Technology, 2020, 237: 116337.
- [2] 孙家宁, 孙韶华, 宋娜, 等. 高级氧化技术去除水中溴系阻燃剂的研究进展[J]. 工业水处理, 2022, 42(2): 19-26.
SUN Jianing, SUN Shaohua, SONG Na, et al. Research progress of advanced oxidation technology to remove brominated flame retardants from water[J]. Industrial Water Treatment, 2022, 42(2): 19-26.
- [3] HU Jinshan, ZHANG Pengfei, AN Weijia, et al. In-situ Fe-doped $g-C_3N_4$ heterogeneous catalyst via photocatalysis-Fenton reaction with enriched photocatalytic performance for removal of complex wastewater[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 245: 130-142.
- [4] 刘畅, 王宇寒, 胡清, 等. 太阳光/CuMnFe LDHs 催化剂/过一硫酸盐体系降解双酚 A[J]. 环境工程学报, 2021, 15(11): 3545-3560.
LIU Chang, WANG Yuhan, HU Qing, et al. Degradation of bisphenol A using CuMnFe LDHs catalyst and peroxymonosulfate under solar light [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(11): 3545-3560.
- [5] LIU Li, QI Yuehong, LU Jinrong, et al. A stable $Ag_3PO_4@g-C_3N_4$ hybrid core@shell composite with enhanced visible light photocatalytic degradation [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 183: 133-141.
- [6] GUO Zhuang, CAO Hongbin, WANG Yuxian, et al. High activity of $g-C_3N_4$ /multiwall carbon nanotube in catalytic ozonation promotes electro-peroxone process[J]. Chemosphere, 2018, 201: 206-213.
- [7] YANG Jin, XIAO Jiadong, CAO Hongbin, et al. The role of ozone and influence of band structure in WO_3 photocatalysis and ozone integrated process for pharmaceutical wastewater treatment [J]. Journal of Hazardous Materials, 2018, 360: 481-489.
- [8] YANG Tangtao, PENG Junmin, ZHENG Yun, et al. Enhanced photocatalytic ozonation degradation of organic pollutants by ZnO modified TiO_2 nanocomposites[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 221: 223-234.
- [9] LU Jiang, SUN Jingxiang, CHEN Xixi, et al. Efficient mineralization of aqueous antibiotics by simultaneous catalytic ozonation and photocatalysis using $MgMnO_3$ as a bifunctional catalyst [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 358: 48-57.
- [10] LIU Li, DING Lan, LIU Yongguang, et al. A stable $Ag_3PO_4@PANI$ core@shell hybrid: Enrichment photocatalytic degradation with $\pi-\pi$ conjugation [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 201: 92-104.
- [11] 张海兵, 周亚松, 郭绍辉, 等. 高级氧化技术处理苯胺废水应用进展[J]. 工业水处理, 2021, 41(6): 167-172.
ZHANG Haibing, ZHOU Yasong, GUO Shaohui, et al. Advances of advanced oxidation process to treat aniline wastewater [J]. Industrial Water Treatment, 2021, 41(6): 167-172.
- [12] LIU Li, DING Lan, LIU Yongguang, et al. A stable $Ag_3PO_4@PANI$ core@shell hybrid: Enrichment photocatalytic degradation with $\pi-\pi$ conjugation [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 201: 92-104.
- [13] DONG Pengyu, WANG Yuhua, CAO Baocheng, et al. Ag_3PO_4 /reduced graphite oxide sheets nanocomposites with highly enhanced visible light photocatalytic activity and stability [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2013, 132/133: 45-53.
- [14] MA Jianfeng, LIU Qing, ZHU Lifang, et al. Visible light photocatalytic activity enhancement of Ag_3PO_4 dispersed on exfoliated bentonite for degradation of rhodamine B [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 182: 26-32.
- [15] CUI Wenquan, AN Weijia, LIU Li, et al. Novel Cu_2O quantum dots coupled flower-like $BiOBr$ for enhanced photocatalytic degradation of organic contaminant [J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 280: 417-427.
- [16] HUANG Shuquan, XU Yuanguo, ZHOU Ting, et al. Constructing magnetic catalysts with in-situ solid-liquid interfacial photo-Fenton-like reaction over $Ag_3PO_4@NiFe_2O_4$ composites [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 225: 40-50.
- [17] LI Dongsheng, LIU Yong, YANG Yantao, et al. Rational construction of Ag_3PO_4/WO_3 step-scheme heterojunction for enhanced solar-driven photocatalytic performance of O_2 evolution and pollutant degradation [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2022, 608: 2549-2559.
- [18] HU Panru, LIU Li, AN Weijia, et al. Use of a core-shell composite $Ag_3PO_4@TCNQ$ to improve photocatalytic activity and stability [J]. Applied Surface Science, 2017, 425: 329-339.
- [19] LIU Jisheng, FENG Chujun, LI Yanlin, et al. Photocatalytic detoxification of hazardous pymetrozine pesticide over two-dimensional covalent-organic frameworks coupling with Ag_3PO_4 nanospheres [J]. Separation and Purification Technology, 2022, 288: 120644.
- [20] 吴雅琴, 熊威, 邹方远, 等. 臭氧技术处理含盐对氯苯酚废水的研究 [J]. 水处理技术, 2022, 48(1): 108-111.
WU Yaqin, XIONG Wei, ZOU Fangyuan, et al. Research on ozonation to treat sodium salt *p*-chlorophenol wastewater [J]. Technology of Water Treatment, 2022, 48(1): 108-111.
- [21] AN Weijia, TIAN Lingyu, HU Jinshan, et al. Efficient degradation of organic pollutants by catalytic ozonation and photocatalysis synergy system using double-functional $MgO/g-C_3N_4$ catalyst [J]. Applied Surface Science, 2020, 534: 147518.
- [作者简介] 安伟佳(1989—), 高级实验师。E-mail: anweijia@ncst.edu.cn。通讯作者: 梁英华, 教授。E-mail: liangyh@ncst.edu.cn。
[收稿日期] 2022-11-15(修改稿)