

固态电子介质 Z 型光催化剂 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 的设计合成与光解水性能研究

毛晨憬¹, 司华艳^{1,2}, 邓祺鑫¹, 曹雅兴¹

(1. 石家庄铁道大学 材料科学与工程学院, 河北 石家庄 050043;

2. 河北省交通工程材料重点实验室, 河北 石家庄 050043)

摘要: 半导体材料较负的导带位置、足够正的价带位置以及光生载流子寿命长是实现光催化 H_2O 反应的关键。Z 型光催化体系不仅可以实现载流子的空间分离, 增加载流子寿命, 还可以获得更高的价带和导带电势绝对值。通过简单的共沉淀方法合成固态电子介质 Z 型光催化剂 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 。结果表明 Z 型光催化剂 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 吸收光能力增强, 电子空穴分离速率增大。光解水性能测试表明: Z 型光催化剂光分解水的能力显著提高。

关键词: 光催化; $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$; Z 体系; 电子介质; 制氧

中图分类号: O643 **文献标志码:** A **文章编号:** 2095-0373(2019)01-0104-06

0 引言

近年来,随着环境污染越来越严重,开发可再生的清洁能源和治理环境污染是人类发展的必然趋势。关于太阳能利用的研究,特别是太阳能光催化研究的发展十分活跃,尤其是在半导体光催化剂研究方面。2006 年, C_3N_4 作为有机半导体在材料科学和催化领域作为非金属催化剂的应用被发现^[1-2], 2009 年, Wang X C et al^[3]发现 C_3N_4 在可见光的照射下可将水分解为氢气和氧气, 自此 C_3N_4 迅速成为全世界范围内光催化研究领域的热点。 C_3N_4 有 5 种同素异形体结构^[4]: $\alpha\text{-C}_3\text{N}_4$ 、 $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ 、立方 C_3N_4 、准立方 $p\text{-C}_3\text{N}_4$ 和石墨相 $g\text{-C}_3\text{N}_4$, 其中石墨相 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 是 5 种 C_3N_4 中最稳定的构型^[5], 它具有以 3-三嗪环为结构单元的类石墨的片层结构, C、N 原子均发生 sp^2 杂化, 且所有原子的 p 轨道互相重叠形成离域 π 键, 即形成共轭电子能带结构^[5]。但是 C_3N_4 也有比表面积小、光量子效率低、光生载流子传输慢等缺点, 导致光催化效率低。现有报道可以通过改性方法如纳米法扩大比表面积, 元素掺杂、构筑复合物异质结等方法来调节能带结构^[6-7], 但是这些方法都会在一定程度上降低半导体本身氧化还原电势绝对值^[8], 进而降低催化剂氧化还原能力, 同时现有体系在光催化过程中还需要加入牺牲剂(例如: 电子牺牲剂 Ag^+ , 空穴牺牲剂 $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$)^[9]。

为了克服上述缺陷, 人工模拟光合作用提供了很好的思路。通过设计 Z 型催化体系, 将两种半导体光催化剂放入同一个催化环境中, 分别为 PS I 和 PS II, 用氧化还原介质传递电子和空穴, 在两种光催化剂上分别发生氧化和还原反应。为了避免氧化还原介质在反应过程中稳定性较差以及无电子介质欧姆接触电阻较大的不足, 金属电子介质 Z 型光催化体系优势脱颖而出。光激发 PS II 产生的电子通过电子介质传导与 PS I 半导体上的空穴复合, 不仅保留了 PS I 较负的导带位置(还原电势)和 PS II 较正的价带位置(氧化电势), 还使得光生电子和空穴富集在不同的半导体上, 这样使得催化剂保持了较高的氧化还

收稿日期: 2017-08-14 网络出版日期: 2019-02-03 责任编辑: 车轩玉 DOI: 10.13319/j.cnki.sjztdxxb.20170171

网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/13.1402.N.20190202.2207.001.html>

基金项目: 河北省高等学校科学技术研究青年项目(QN2015220); 河北省留学回国基金(C2013001055); 2017 年省级大学生创新创业项目; 河北省高校重点学科建设项目

作者简介: 毛晨憬(1992—), 女, 硕士研究生, 主要从事光催化的研究。E-mail: 2358222526@qq.com

毛晨憬, 司华艳, 邓祺鑫, 等. 固态电子介质 Z 型光催化剂 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 的设计合成与光解水性能研究[J]. 石家庄铁道大学学报: 自然科学版, 2019, 32(1): 104-109.

原电位,而且在空间上将光生电子和空穴分离,避免了电子和空穴之间的复合^[10-12]。

2010 年叶金花教授课题组在 Nature Materials 上首次报道了 Ag_3PO_4 的光催化性质^[13],发现其可见光催化降解或析氧性质远大于其它常用的可见光催化剂如 WO_3 、 BiVO_4 、N 掺杂的 TiO_2 。 Ag_3PO_4 的催化活性与其晶面结构密切相关,研究发现 Ag_3PO_4 的 $\{110\}$ 晶面的活性强于 $\{100\}$ 晶面^[14]。因此选择十二面体结构的 Ag_3PO_4 和 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 来构筑 Ag 金属电子介质 Z 型光催化体系^[15]。半导体材料较负的导带位置、足够正的价带位置以及光生载流子寿命长是实现光催化 H_2O 反应的关键,所以结合两者的导带价带位置来实现类比植物光合作用的 Z 型光催化剂。

1 实验

1.1 实验材料

尿素(分析纯,天津市永大化学试剂有限公司),硝酸银(分析纯,上海精细化工材料研究所),乙酸银(分析纯,阿法埃莎(中国)化学有限公司),磷酸氢二钠(分析纯,天津市津东天正精细化学试剂厂)。

1.2 样品制备

十二面体 Ag_3PO_4 的制备:0.501 g CH_3COOAg 溶于 100 mL 水中,在搅拌状态下滴加 0.15 M 的 Na_2HPO_4 溶液,当溶液变成黄色后离心,用去离子水洗涤后用去离子水和乙醇各洗 3 次,在 60 °C 真空干燥。 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的制备:取 20 g 尿素放到氧化铝坩埚中,盖好盖子放在马弗炉中加热至 550 °C,保持 4 h,升温速率为 4.5 °C/min。 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 薄片制备:将在马弗炉中烧好的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 再次放入到马弗炉中进行加热,去掉盖子升温至 550 °C,升温速率为 5 °C/min,加热 4 h 后取出。以下实验中用的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 都为 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 薄片。 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 Ag_3PO_4 十二面体复合物的制备:取 0.0023 g $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 加入去离子水 100 mL,加入 0.75 g AgNO_3 之后暗反应 30 min,之后光沉积 60 min。加入 0.25 g CH_3COOAg ,在搅拌状态下滴加 0.15 M 的 Na_2HPO_4 水溶液,当溶液变成黄色后离心,用去离子水洗涤后烘干。

1.3 光催化实验

光催化制氧:在光分解水反应器中分别放入单体 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 、 Ag_3PO_4 和不同比例的复合光催化剂做光分解水实验来做对比,加入去离子水至 120 mL,冷却水温度设置为 8 °C。做光分解水实验时先把反应器抽真空,然后氙灯光照,每 30 min 进一次样,总共光照 4 h,产生的气体通过色谱仪来测定。

自由基捕获:取样品 0.1 g $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 放入 60 mL RhB 溶液中(10 mg/L),光照前在黑暗条件下搅拌 30 min 保证 RhB 在催化剂表面的吸附平衡。其中分别加入 1 mM EDTA 作为 h^+ 捕获剂,1 mM IPA 作为 $\cdot\text{OH}$ 捕获剂,1 mM BQ 作为 $\cdot\text{O}_2^-$ 捕获剂。

1.4 表征仪器

扫描电子显微镜(SEM,日本电子公司 JSM-5600LV);透射电镜(TEM,日本电子株式会社 JEM-2010 型);X 射线衍射仪(XRD,德国布鲁克公司 D8 Advance 型);紫外-可见光漫反射光谱仪(hitachiU4100);X 射线光电子光谱(XPS,Axis Ultra 日本岛津集团全资子公司);光解水制氧装置(LabSolar-III AG,北京泊菲莱科技有限工司);色谱仪(GC7900,上海天美科学仪器有限公司);氙灯光源(PLS-SEX300 北京泊菲莱科技有限工司)。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

图 1 为类石墨烯 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 、 Ag_3PO_4 和 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 复合光催化剂的 XRD 图谱。从图中可以看出 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ $2\theta=13.1^\circ$

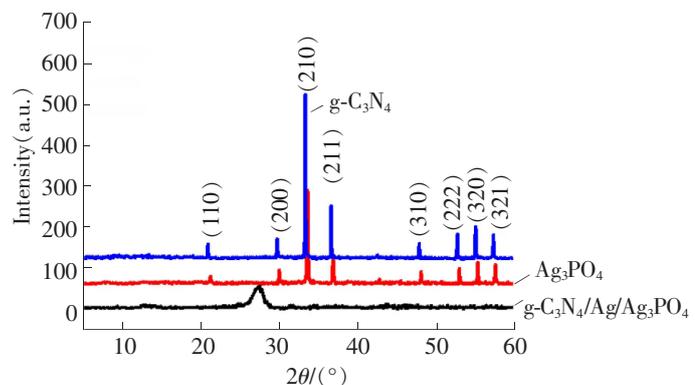


图 1 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 、 Ag_3PO_4 和 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 样品的 XRD 图

对应的特征峰为晶面(100),该峰是由夹层结构引起的,为 C_3N_4 的面内结构堆积峰,其峰高变得不明显,是由于 $g-C_3N_4$ 经过二次热处理后平面尺寸的减少造成的,说明体相 C_3N_4 经过二次热处理后,变为少层类石墨烯 $g-C_3N_4$ 。 $2\theta=27.3^\circ$ 对应的特征峰为晶面(002),该晶面是为 $g-C_3N_4$ 中叠加的共轭芳香体系的吸收峰^[16],两个衍射峰均与标准卡片(JCPDS No. 87-1526)一一对应。 Ag_3PO_4 中所有的衍射峰与标准卡片(JCPDS No. 06-0505)晶面特征衍射峰对应,表明纯 Ag_3PO_4 为立方晶体结构。对于 Z 型光催化剂 $g-C_3N_4/Ag/Ag_3PO_4$,其中的特征峰和 Ag_3PO_4 特征峰相对应,表明加入的 $g-C_3N_4$ 并没有改变 Ag_3PO_4 的晶体结构。复合光催化剂中并没有显示出 $g-C_3N_4$ 的特征峰和 Ag 的特征峰,这是由于 $g-C_3N_4$ 和 Ag 的含量非常少,导致特征峰不明显。

图 2 是 Ag_3PO_4 的透射电镜图谱,其形貌为十二面体,十二面体 Ag_3PO_4 对应{110}晶面,具有更高的表面能和更多的活性位点。图 3 为 Ag_3PO_4 扫描电镜图谱,整个图谱均为规则的十二面体, Ag_3PO_4 粒径大小为 500 nm 左右,与 TEM 结果一致。图 4 是经过二次热处理过的 $g-C_3N_4$ 经过光沉积银的透射电镜图,可以看出热处理后, $g-C_3N_4$ 的厚度均匀,而且表面有光沉积上的银单质,银单质大小为 20 nm 左右。图 5 是 Z 型光催化剂 $g-C_3N_4/Ag/Ag_3PO_4$ 光催化剂的 TEM 图, Ag_3PO_4 周围的物质是 Ag 和 $g-C_3N_4$,表明两种物质复合良好。

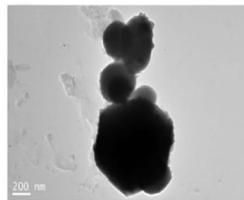
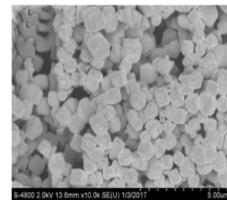
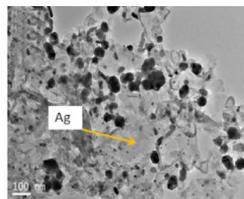
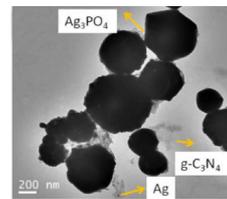
图 2 Ag_3PO_4 的 TEM 图谱图 3 Ag_3PO_4 的 SEM 图谱图 4 $g-C_3N_4$ 光沉积 Ag图 5 $g-C_3N_4/Ag/Ag_3PO_4$ TEM

图 6 是 $g-C_3N_4/Ag/Ag_3PO_4$ X 射线光电子能谱图,进一步分析了样品的化学成分以及原子价态,证明 $g-C_3N_4/Ag/Ag_3PO_4$ 中 Ag, O, P, C, N 的存在。图 7 是 C1s 的高分辨率 XPS 光谱,两个特征峰分别集中在 284.8 eV 和 288.2 eV,其中 284.8 eV 峰源于外界环境中的碳源。288.2 eV 峰源于 C_3N_4 框架中典型的 C—N—C 中的 C 元素^[17]。图 8 为 $g-C_3N_4/Ag/Ag_3PO_4$ 中的 Ag3d 特征峰,其分别位于 368.4 eV 和

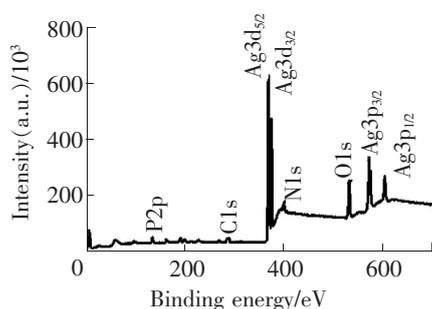
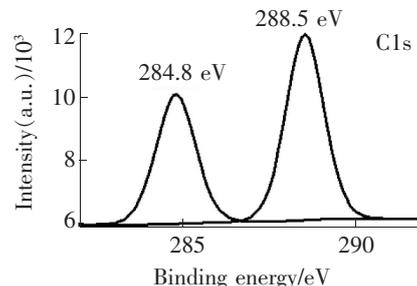
图 6 $g-C_3N_4/Ag/Ag_3PO_4$ XPS 全谱图

图 7 元素 C 的 XPS 图谱

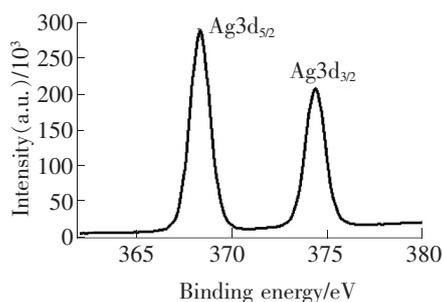


图 8 元素 Ag 的 XPS 图谱

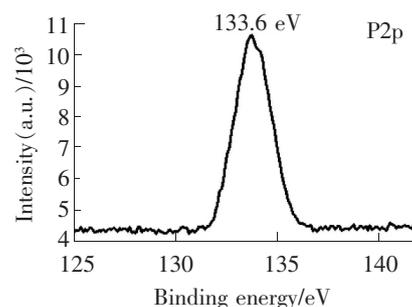


图 9 元素 P 的 XPS 图谱

374.4 eV。虽然在 XRD 图中找不到银单质的峰,但是在 XPS 中的 374.4 eV 对应的峰证明在复合物表面存在银单质,这与 TEM 图上的 Ag 结果一致^[18]。368.4 eV 的峰证明有 Ag^+ 的存在,对应 Ag_3PO_4 里面的银元素。图 9 中 P2p 峰的位置是 133.6 eV,对应 Ag_3PO_4 的 PO_4^{3-} 里面的磷元素^[19-20]。

图 10 展示了纯相 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 、 Ag_3PO_4 和复合材料 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 的 UV-vis DRS 谱图,从图 10 中可以看出 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的吸收边大约在 460 nm, Ag_3PO_4 的吸收边大约在 550 nm,复合光催化剂的吸收边发生了红移,并且在可见光区域的吸收明显增强,这可能要归功于表面银的表面等离子共振^[21-22]。通过 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 、 Ag_3PO_4 和复合材料 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 光催化剂的过能带转换作图 11, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 对应的带隙能为 ~ 2.7 eV, Ag_3PO_4 对应的带隙能 ~ 2.25 eV,与文献的结果相符^[23-24]。

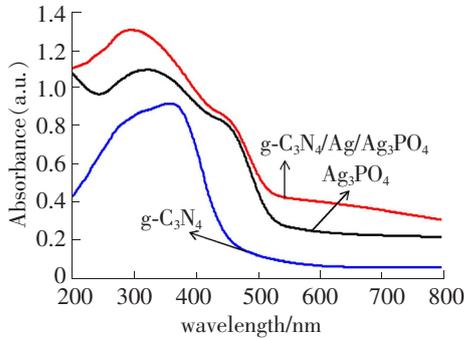


图 10 UV-vis DRS 图谱

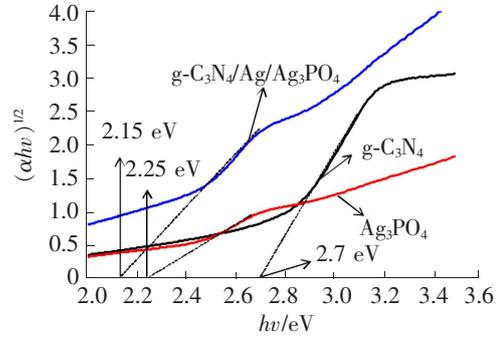


图 11 能带转换图谱

图 12 是光催化剂在光照下的产氧气量对比图,从图中看出光沉积银后的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 没有氧气产生^[8]。 Ag_3PO_4 产生的氧气量为 $24.56 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$,复合光催化剂 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 产氧气量是 Ag_3PO_4 的 10.4 倍,为 $257.45 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$,说明 Z 体系复合物起到了加速分离电子-空穴的作用,并有效抑制了电子-空穴的复合,提高了光催化性能。

2.3 反应机理

为了验证光催化剂的反应机理,做了 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 降解 RhB 染料过程中自由基的捕获实验。从图 13 实验结果可以看出,在加了 EDTA 和 BQ 后, $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 降解 RhB 的速率大大降低,而加入 IPA 后对 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 降解 RhB 的速率影响较小,说明反应过程中 h^+ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 是主要的活性物质。结合两者 VB 和 CB 位置,其中 Ag_3PO_4 的 CB 是 0.34 eV vs NHE,比 $\text{O}_2/\cdot\text{O}_2^-$ (-0.33 eV)更正,所以 Ag_3PO_4 不能将 O_2 还原为 $\cdot\text{O}_2^-$ 自由基^[25-28]。

由此做出图 14 复合光催化剂的反应原理图,如果两者按照图 14(b)所示的传统方式转移电子空穴,将不能产生超氧自由基。这与降解 RhB 和光分解水实验结果相悖^[29-30]。说明两者是按照图 14(a)所示的方式进行转移电子空穴。其中 Ag_3PO_4 的电子转移到银单质上,因为银的费米能级比 Ag_3PO_4 的 CB 更正。同时, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ VB 上的空穴也能转移到银单质上,因为银的费米能级比 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的 VB 的费米能级更负^[31]。所以银单质作为 Ag_3PO_4 CB 上的电子和 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ VB 上的空穴的复合中心能有效地转移电子和空穴,有效地抑制了电子-空穴复合。

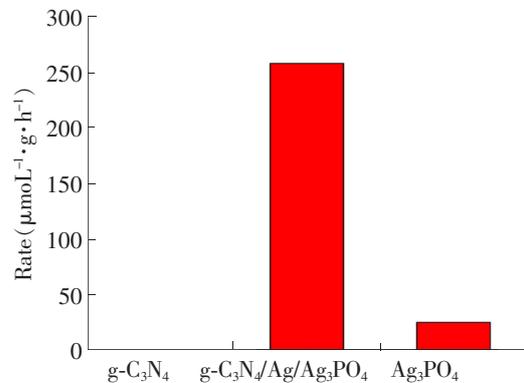


图 12 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 、 Ag_3PO_4 和复合材料 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 的光分解水产氧气量图

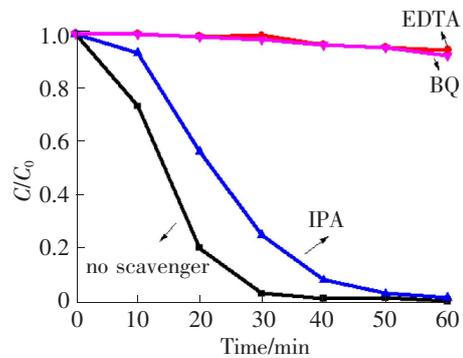
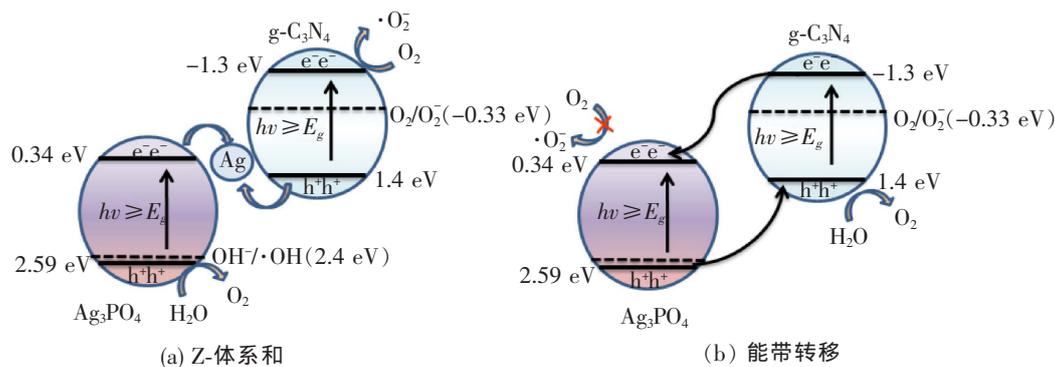


图 13 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 在捕获剂作用下降解 RhB 图

图 14 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 的反应机理图

3 结语

通过尿素二次热处理的方法制备出类石墨烯 $g\text{-C}_3\text{N}_4$, 光沉积银后再通过共沉淀的方法制备出 Ag 电子介质 Z 型光催化剂 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 。制备出的复合物光解水的产氧气量是单体 Ag_3PO_4 的 10 倍。这是由于制备的 Z 型光催化剂不仅有效拓宽了可见光的吸收范围, 而且还借助了电子介质 Z 型光催化剂具有的优势: 电子空穴有效的分离, 在不同催化剂上分别完成氧化反应和还原反应, 抑制了逆反应的进行。

参 考 文 献

- [1] Goettmann F, Fischer A, Antonietti M, et al. Chemical synthesis of mesoporous carbon nitrides using hard templates and their use as a metal-free catalyst for Friedel-Crafts reaction of benzene[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, 45: 4467-4471.
- [2] Goettmann F, Fischer A, Antonietti M, et al. Metal-free catalysis of sustainable Friedel-Crafts reactions: direct activation of benzene by carbon nitrides to avoid the use of metal chlorides and halogenated compounds[J]. *Chem. Commun.* 2006, 43: 4530-4532.
- [3] Wang X C, Maeda K, Thomas A, et al. A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light[J]. *Nat. Mater.*, 2009, 8: 76-80.
- [4] Guo L P, Chen Y, Wang E G, et al. Identification of a new C-N phase with monoclinic structure[J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1997, 268: 26-30.
- [5] Ong W J, Tan L L, Ng Y H, et al. Graphitic carbon nitride ($g\text{-C}_3\text{N}_4$)-based photocatalysts for artificial photosynthesis and environmental remediation: are we a step closer to achieving sustainability[J]. *Chem. Rev.*, 2016, 116: 7159-7329.
- [6] 张金水, 王博, 王心晨. 氮化碳聚合物半导体光催化[J]. *化学进展*, 2014, 26: 19-29.
- [7] 张金水, 王博, 王心晨. 石墨相氮化碳的化学合成及应用[J]. *物理化学学报*, 2013, 29: 1865-1876.
- [8] 靳慧芳, 张希清. 磷酸铋光催化材料的结构特性和研究进展[J]. *石家庄铁道大学学报: 自然科学版*, 2015, 28(1): 82-85.
- [9] Habisreutinger S N, Schmidt-Mende L, Stolarczyk J K. Photocatalytic reduction of CO_2 on TiO_2 and other semiconductors[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, 52: 2-39.
- [10] Yu J G, Wang S H, Low J X, et al. Enhanced photocatalytic performance of direct Z-scheme $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2$ photocatalysts for the decomposition of formaldehyde in air[J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, 15: 16883-16890.
- [11] Miyauchi M, Nukui, Atarashi D, et al. Selective growth of n-type nanoparticles on p-type semiconductors for Z-scheme photocatalysis[J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2013, 5: 9770-9776.
- [12] Zhou P, Yu J G, Jaroniec M. All-solid-state Z-scheme photocatalytic systems[J]. *Adv. Mater.*, 2014, 26: 4920-4935.
- [13] Yi Z G, Ye J H, Kikugawa N, et al. An orthophosphate semiconductor with photooxidation properties under visible-light irradiation[J]. *Nature*, 2010, 9: 559-564.
- [14] Bi Y P, Ouyang S X, Umezawa N, et al. Facet effect of single-crystalline Ag_3PO_4 sub-microcrystals on photocatalytic properties[J]. *Am. Chem. Soc.*, 2011, 133: 6490-6492.
- [15] Dong F, Wang Z Y, Sun Y J, et al. Engineering the nanoarchitecture and texture of polymeric carbon nitride semiconductor for enhanced visible light photocatalytic activity[J]. *Colloid Interface Sci.*, 2013, 401: 70-79.
- [16] Niu P, Zhang L L, Liu G, et al. Graphene-like carbon nitride nanosheets for improved photocatalytic activities[J]. *Adv. Funct. Mater.* 2012, 22(22): 4763-4770.
- [17] 刘春梅, 张国英, 张欣, 等. $\{110\}$ 晶面取向 Ag_3PO_4 多面体的水热制备及可见光催化活性[J]. *物理化学学报*, 2015,

- 31: 1939-1948.
- [18] 刘建新, 王韵芳, 王雅文, 等. $\text{Ag}/\text{Ag}_3\text{PO}_4/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 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]. 物理化学学报, 2014, 30: 729-737.
- [19] Wang Y F, Liu J X, Wang Y W, et al. Regeneration of novel visible-light-driven $\text{Ag}/\text{Ag}_3\text{PO}_4@g\text{-C}_3\text{N}_4$ hybrid materials and their high photocatalytic stability[J]. Mater. Sci. Res. Int., 2014, 25: 330-337.
- [20] Xu H, Zhao H Z, Song Y H, et al. $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ composites with synergistic effect for increased photocatalytic activity under the visible light irradiation[J]. Mater. Sci. Res. Int., 2015, 39: 726-734.
- [21] Zhang H, Fan X F, Quan X, et al. Graphene sheets grafted $\text{Ag}@\text{AgCl}$ hybrid with enhanced plasmonic photocatalytic activity under visible light[J]. Environ. Sci. Technol., 2011, 45: 5731-5736.
- [22] He Y M, Zhang L H, Teng B T, et al. A new application of Z-scheme $\text{Ag}_3\text{PO}_4/g\text{-C}_3\text{N}_4$ composite in converting CO_2 to fuel[J]. Environ. Sci. Technol., 2016, 49: 649-656.
- [23] Liu G, Niu P, Sun C H, et al. Unique electronic structure induced high photoreactivity of sulfur-doped graphitic C_3N_4 [J]. American Chemical Society, 2010, 132: 11642-11648.
- [24] Yang X F, Cui H Y, Li Y, et al. Fabrication of Ag_3PO_4 -graphene composites with highly efficient and stable visible light photocatalytic performance[J]. Acs Catalysis, 2013, 3: 363-369.
- [25] Zhang F J, Xie F Z, Zhu S F, et al. A novel photofunctional $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ bulk heterojunction for decolorization of RhB [J]. Chem. Eng., 2013, 228: 435-441.
- [26] Meng S G, Ning X F, Zhang T, et al. What is the transfer mechanism of photogenerated carriers for the nanocomposite photocatalyst $\text{Ag}_3\text{PO}_4/g\text{-C}_3\text{N}_4$, band-band transfer or a direct Z-scheme [J]. Phys. Chem., 2015, 17: 11577-11585.
- [27] 张志峰, 张洋洋, 杨桂珍, 等. 异质结构在提高半导体光催化剂光生电子分离中的应用[J]. 石家庄铁道大学学报: 自然科学版, 2015, 28(3): 44-48.
- [28] Chen X X, Huang X T, Yi Z G. Enhanced ethylene photodegradation performance of $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-Ag}_3\text{PO}_4$ composites with direct Z-Scheme Configuration[J]. Chem. Eur., 2014, 20: 17590-17596.
- [29] Tang C N, Liu E Z, Fan J, et al. Graphitic- C_3N_4 -hybridized Ag_3PO_4 tetrahedron with reactive {111} facets to enhance the visible-light photocatalytic activity[J]. Rsc. Adv., 2015, 5: 91979-91987.
- [30] Katsumata H, Sakai T, Suzuki T, et al. Highly efficient photocatalytic activity of $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ hybrid photocatalysts through Z-Scheme photocatalytic mechanism under visible light [J]. Ind. Eng. Chem. Res., 2014, 53: 8018-8025.
- [31] Wang Y F, Liu J X, Wang Y W, et al. Regeneration of novel visible-light-driven- $\text{Ag}/\text{Ag}_3\text{PO}_4@g\text{-C}_3\text{N}_4$ hybrid materials and their high photocatalytic stability[J]. Mater. Sci. Semicond. Process., 2014, 25: 330-337.

Preparation of Solid State Electronics Medium Based Z-scheme $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ Hybrid Photocatalysts and Their Photocatalytic Activity for Water Splitting

Mao Chenjing¹, Si Huayan^{1,2}, Deng Qixin¹, Cao Yaxing¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Shijiazhuang Tiedao University, Shijiazhuang 050043, China;

2. Hebei Provincial Key Laboratory of Traffic Engineering Materials, Shijiazhuang 050043, China)

Abstract: The negative conduction band position, sufficient positive valence band position, and long photo-carrier lifetime of semiconductor materials are the key to achieving photocatalytic H_2O reaction. Z-scheme not only can realize spatial carrier separation and increase the lifetime of carriers, but also get high valence band and absolute value for conduction band potential. Z-scheme $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ photocatalysts were synthesized by precipitation method. The crystal structure, morphology, optical absorption, and photocatalytic properties were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Fourier transform infrared (FTIR), UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy (UV-Vis DRS), and surface photovoltage test (SPV). The enhanced photocatalytic activities are ascribed to a new solid state electronics medium based Z-type photocatalysts $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ in which the separation efficiency of photogenerated electron-hole pairs is improved.

Key words: photocatalysis; $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$; Z-scheme; electronics medium; oxygen production