

Ag₃PO₄/Ni 薄膜的制备及其光催化降解罗丹明 B 的性能和机理

李爱昌* 朱柠柠 李京红 杨晓艳 王爽 杨柳

(廊坊师范学院化学与材料科学学院, 廊坊 065000)

摘要: 用电化学方法制备 Ag₃PO₄/Ni 薄膜, 以扫描电子显微镜(SEM)、X 射线衍射(XRD)和紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis DRS)对薄膜的表面形貌、晶相结构、光谱特性及能带结构进行了表征, 以罗丹明 B 为模拟污染物对薄膜的光催化活性和稳定性进行了测定, 采用向溶液中加入活性物种捕获剂的方法对薄膜光催化降解机理进行了探索。结果表明: 最佳工艺下制备的 Ag₃PO₄/Ni 薄膜具有致密的层状表面结构, 是由多晶纳米颗粒构成的薄膜。薄膜具有较高的光催化活性和突出的光催化稳定性, 可见光下催化作用 60 min, 薄膜光催化罗丹明 B 的降解率是多孔 P25 TiO₂/ITO 纳米薄膜(自制)的 2.3 倍; 在保持薄膜光催化活性基本不变的前提下可循环使用 6 次。给出了可见光下薄膜光催化降解罗丹明 B 的反应机理。

关键词: Ag₃PO₄/Ni 薄膜; 电化学制备; 光催化; 罗丹明 B; 反应机理

中图分类号: O614.122; O643.32⁺² **文献标示码:** A **文献编号:** 1001-4861(2015)04-0681-08

DOI: 10.11862/CJIC.2015.094

Preparation of Ag₃PO₄/Ni Thin Films and Their Photocatalytic Activity and Reaction Mechanism for Rhodamine B

LI Ai-Chang* ZHU Ning-Ning LI Jing-Hong YANG Xiao-Yan WANG Shuang YANG Liu

(Faculty of chemistry and Material Science, Langfang Teachers College, Langfang, Hebei 065000 China)

Abstract: Ag₃PO₄/Ni thin films were prepared by electrochemical method. The surface morphology, phase structure, optical characteristics and band structure of the thin film were characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and ultraviolet-visible diffuse reflectance spectroscopy (UV-Vis DRS), respectively. Its photocatalytic properties and stability were evaluated with Rhodamine B (RhB) as a model compound. Using a method of adding active species scavenger to the solution, mechanism of photocatalytic degradation of the film was explored. The results show that the Ag₃PO₄/Ni thin film prepared under optimum condition has a compact layer structure composed by polymorphous nanoparticles. The thin film exhibits high photocatalytic activity and excellent photocatalytic stability to decompose Rhodamine B. The photodegradation rate is about 2.3 times that of porous P25 TiO₂/ITO nanofilm under the visible light in 60 min. The film maintains nearly 100% of their corresponding initial photocatalytic activity after 6 cycles. Furthermore, the photodegradation mechanism of the film for Rhodamine B under the visible light was proposed.

Key words: Ag₃PO₄/Ni thin film; electrochemical preparation; photocatalysis; rhodamine B; reaction mechanism

近年来, 半导体光催化降解水中污染物备受人们关注^[1-3]。与传统技术相比, 这种深度氧化的光催化技术具有成本低、矿化率高、二次污染少等优势, 有

望成为下一代环保新技术^[4]。TiO₂ 以优异的化学稳定性、抗光腐蚀性能和低廉的价格, 使之成为过去几十年来最重要的光催化材料。然而众所周知, TiO₂ 带

收稿日期: 2014-09-18。收修改稿日期: 2014-12-29。

河北省科技支撑计划项目(No.11276732)和廊坊师范学院重点科学项目(No.LSZZ201303)资助。

*通讯联系人。E-mail:aichangli@hotmail.com

隙较宽(约为3.2 eV),仅能吸收阳光中4%的紫外线,太阳能利用率极低,另外光生载流子的复合较高等因素也限制了TiO₂的应用。为此,大量研究致力于对TiO₂的修饰改性^[5-6],常用的方法为金属及非金属离子掺杂、半导体复合、有机染料光敏化等,从而拓展吸收带边、增强光致电荷的分离和传输,以达到提高催化剂量子效率的目的。另一方面,则是探寻、制备具有全新组成的窄带隙光催化材料体系。随着对半导体能带结构认识的不断深入,建立在能带调控基础上的制备获得了大量的成果^[7],出现了一系列由d区和p区金属元素的多元氧化物构成的窄带隙半导体。

最近,日本国立材料研究所Ye研究小组^[8-12]发现了一种新的三元半导体光催化剂Ag₃PO₄。在可见光照射下,该催化剂表现出对水中析氧和有机染料降解具有极高的催化活性。特别是它的量子效率达到90%以上,远高于大多数光催化剂。然而,它存在着结构不稳定之不足。主要表现为Ag₃PO₄微溶于水和在不加入AgNO₃电子接收剂的光催化反应中发生光腐蚀。随后该研究组尝试采用多种方法提高光催化剂的性能以及稳定性,并对其催化机理进行了探讨。国内外许多研究小组对该材料也进行了较深入的研究^[13-19]。

在Ag₃PO₄材料的合成方法方面,最普遍的是离子交换法(沉淀法),此外有少量的溶剂热法和银模板法。离子交换法的优点是操作简单、成本低廉,在室温下可一步合成,无需特殊的反应设备,易于批量生产。不足之处是该方法的合成产物粒径较大,通常在500 nm以上,这使得比表面积较小。为了提高其比表面积,Yang研究小组^[16]通过在反应溶液中添加柠檬酸钠获得了具有多孔结构和较高比表面积的Ag₃PO₄粉末。此外,Ye研究小组^[8]还发明了一种用表面活性剂调控产品晶粒方法,即在反应体系中添加一定量的聚乙烯吡咯烷酮(PVP),抑制晶粒的过快生长,获得了粒径约100 nm的Ag₃PO₄粉体。溶剂热法是合成纳米晶的一种重要方法,其基本原理与业已成熟的氧化物、硫化物纳米晶的合成方法类似。然而,目前有关Ag₃PO₄的研究并不多见。近期,加拿大拉瓦尔大学Dinh等^[20]通过在油胺(18烯胺)溶剂中依次加入AgNO₃和H₃PO₄室温反应生成Ag₃PO₄胶质纳米晶,合成产物的形状、尺寸可控,粒径分布为8~16 nm。他们还发现纳米晶的光催化活性明显高于同等质量的Ag₃PO₄微米晶粒。最近,Ye研究小

组^[10]报道了一种获得Ag/Ag₃PO₄核壳结构的方法,可称为银模板法。首先通过溶剂热法合成高长径比的Ag纳米线,再将其放入银氨溶液中搅拌,而后将Na₂HPO₄溶液加入其中。最后,通过离心使合成产物与溶剂分离,得到Ag纳米线串联Ag₃PO₄立方微粒而成的所谓“项链”状Ag/Ag₃PO₄纳米复合结构。这种结构的粉末催化剂用于光催化降解有机染料有很高的催化活性。

在Ag₃PO₄光催化稳定性研究方面,当前科研人员所采用的办法主要有2个,一是在其表面包覆一层溶解度更小的卤化银(如溴化银、碘化银等)或SnO₂等^[12,18-19],二是当产生的Ag影响催化剂的性能时,采用H₃PO₄和H₂O₂等与之反应,将其重新转化为Ag₃PO₄^[14]。

在Ag₃PO₄光催化机理方面,Ye小组运用第一性原理探讨了该材料光催化活性较高的原因。他们发现,Ag₃PO₄导带底附近的电荷分布较为离散,导致其电子有效质量较小,从而有利于电子快速迁移至表面位置^[21],这或许是Ag₃PO₄光催化活性较高的一个重要原因。然而,该材料的更深入、更本质的光催化机理尚未揭示出来。

从总体而言,当前人们对Ag₃PO₄的研究,主要集中在粉末状催化剂的制备方法和稳定性方面,还处于研究的起步阶段。众所周知,光催化剂使用后与水分离和回收再利用是光催化降解水中污染物的一个重要问题。当前人们采用负载型催化剂,特别是薄膜催化剂来解决^[22]。显然,制备Ag₃PO₄薄膜光催化剂将是一个很有意义的工作。不仅如此,将Ag₃PO₄沉积在导电材料上,便于施加电场,可进一步研究薄膜的光电催化降解性能。本工作首次用电化学方法在金属Ni上沉积制备高效稳定的Ag₃PO₄薄膜,以罗丹明B为模拟污染物研究薄膜催化剂的光催化降解活性,并探索可能的光催化机理。

1 实验部分

1.1 Ag₃PO₄/Ni薄膜的制备

实验所用主要化学试剂为AgNO₃(纯度99.8%)、KCl(纯度99.5%)、海因(C₃H₄N₂O₂,纯度98.0%)、(NH₄)₂PO₄·3H₂O(98.0%),均为分析纯。

首先制备Ag/Ni薄膜^[23]。用上述试剂制备镀液,溶液组成为AgNO₃17 g·L⁻¹;KCl9 g·L⁻¹;海因40 g·L⁻¹。用KOH溶液和稀HNO₃调节溶液的pH值为10.5。将80 mL溶液注入自制的恒温镀槽中,镀液的

温度由 501A 型超级数显恒温水浴(上海浦东荣丰科学仪器公司)控制,以 JWL-30Ⅲ型直流稳流器(上海第二电表厂)为电源,采用恒电流沉积。不锈钢板(4 cm×3 cm)作阳极,镍片(1 cm×2 cm)作阴极,阴极非工作面用绝缘胶带封固,两极之间的距离为 3 cm,电沉积时间为 30 min,其它实验参数为:电流密度 2.0 mA·cm⁻²;镀液温度 25 ℃。

第二步将 Ag/Ni 薄膜转化为 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 薄膜。以上述 Ag/Ni 薄膜为阳极,不锈钢片为阴极, $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ 溶液为电解液进行电解沉积。 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ 溶液的浓度为 0.2~1.0 mol·L⁻¹, pH 值为 5.0~9.0; 电解电流密度为 2.25~3.50 mA·cm⁻²; 沉积时间(以刚形成完整表面膜(此时电流突然下降)为计时零点)为 0~2 min。所制 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 薄膜的后处理温度为 60~100 ℃, 时间为 1 h。本工作所得最佳制备工艺为: $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ 溶液的浓度和 pH 值分别为 0.8 mol·L⁻¹ 和 8.0; 电解电流密度为 2.5 mA·cm⁻²; 沉积时间为 30 s; 后处理条件为温度 70 ℃下保温 1 h。最佳工艺下所制 Ag_3PO_4 薄膜的平均厚度为 300 nm。

1.2 多孔 TiO_2/ITO 薄膜的制备

为了说明 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 薄膜的光催化性能, 在最佳工艺条件下以电泳法制备多孔 P25 TiO_2/ITO 纳米薄膜^[24], 以作比较。实验所用原料为 TiO_2 P25 纳米粉(德国 Degussa 公司生产, 80% 锐钛矿相, 20% 金红石相)溶剂为分析纯正丁醇。

首先将导电玻璃 ITO(indium tin Oxide, 15 Ω/□)用银导电胶使其与细铜丝链接, 用绝缘胶带将其连接处密封, 使 ITO 裸露的导电面积为 1.0 cm×2.0 cm。以此电极作为电泳槽的阴极。在 100 mL 电泳槽中加入 40 mL 正丁醇, 搅拌下慢慢加入 2.0 g TiO_2 纳米粉, 室温下搅拌 20 min, 超声处理 30 min, 形成稳定分散的悬浮液。以不锈钢片为阳极, 两极之间的距离为 2 cm。室温(25 ℃)下以直流电源施加 10 V 电压, 电泳沉积 40 s。将薄膜从电泳槽中取出, 冷风吹干后放入电阻炉中, 程序升温至 450 ℃, 保温 30 min, 自然冷却至室温即得 TiO_2/ITO 薄膜。

1.3 薄膜表征

用德国 LEO 公司生产的 1530 型热场发射扫描电镜(SEM)观察薄膜的表面形貌。用英国 Oxford 7426 型能谱仪(EDS)测定薄膜表面的组成。用日本理学产 D/maxRB 型 X 射线衍射仪(XRD)分析薄膜的结构, $\text{Cu K}\alpha$ 辐射, 精角为 3°。用日本 JASCO 公司生产的 V-570 型紫外-可见-近红外分光光度计测

定紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis DRS)。薄膜厚度用苏州海兹思纳米科技有限公司生产的 Nanofirst 3600A 型原子力显微镜(AFM)测定。

1.4 光催化实验

室温(25 ℃)下, 将 10 mL 浓度为 1 mg·L⁻¹、pH=7 的罗丹明 B 溶液注入带封盖的硬质玻璃管式反应器(长 7 cm、内径 2 cm)中, 将一片尺寸为 1.0 cm×2.0 cm 的 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 薄膜(或同尺寸的 TiO_2/ITO 薄膜)浸入溶液中并使其保持垂直状态。用 150 W 卤钨灯为光源, 使用紫外截止滤光片(uvcut420)得到波长大于 420 nm 的可见光, 薄膜与光源距离为 18.5 cm, 氧气流量为 50 mL·min⁻¹。在通氧和暗态条件下使薄膜吸附 20 min, 然后开启光源进行光催化实验。每隔一定时间取样, 用 722G 型分光光度计(波长 552 nm)测定罗丹明 B 的吸光度, 并以此计算罗丹明 B 的降解率。

2 结果与讨论

2.1 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ 电解液的浓度对所制薄膜光催化活性的影响

如上 1.1 所述, 本工作对电化学制备 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 薄膜工艺进行了系统探讨, 得到了最佳制备工艺。通过实验发现, 恰当小的电流密度和较大的 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ 浓度是制备高活性和高稳定性 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 薄膜的关键, 限于篇幅, 本文只对 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ 浓度对薄膜光催化活性的影响进行讨论。

图 1 是在其它制备条件为最佳工艺参数(即 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ 溶液的 pH 值为 8.0, 电流密度为 2.5 mA·cm⁻², 沉积时间为 30 s, 后处理条件为温度 70 ℃下保温 1 h)下, 改变 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ 溶液的浓度对所制

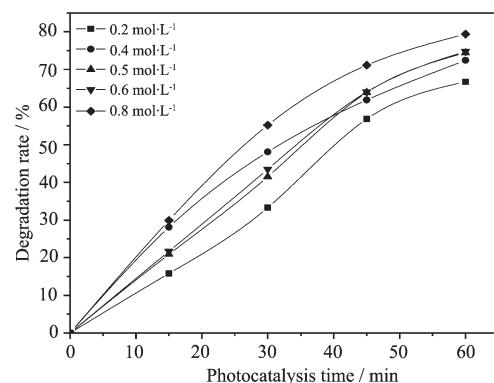


图 1 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ 溶液的浓度对薄膜光催化活性的影响

Fig.1 Effects of concentration of $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ solution on photocatalytic activity of $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ thin films

$\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 薄膜光催化降解罗丹明 B 活性的影响。由图可知,从整体上看, $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ 溶液的浓度越大,薄膜光催化活性越高。浓度为 $0.8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ 溶液所制薄膜光催化活性最高,光催化降解 60 min,罗丹明 B 的降解率达 79.4%; $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ 所制薄膜光催化活性最低,光催化 60 min,降解率只有 66.7%。实验发现,当 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ 浓度为 $0.9 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,所制 Ag_3PO_4 薄膜为灰色而不是本该有的黄色;当 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ 浓度不小于 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,制备过程中薄膜逐渐变黑,以至于最后与基底剥离脱落。

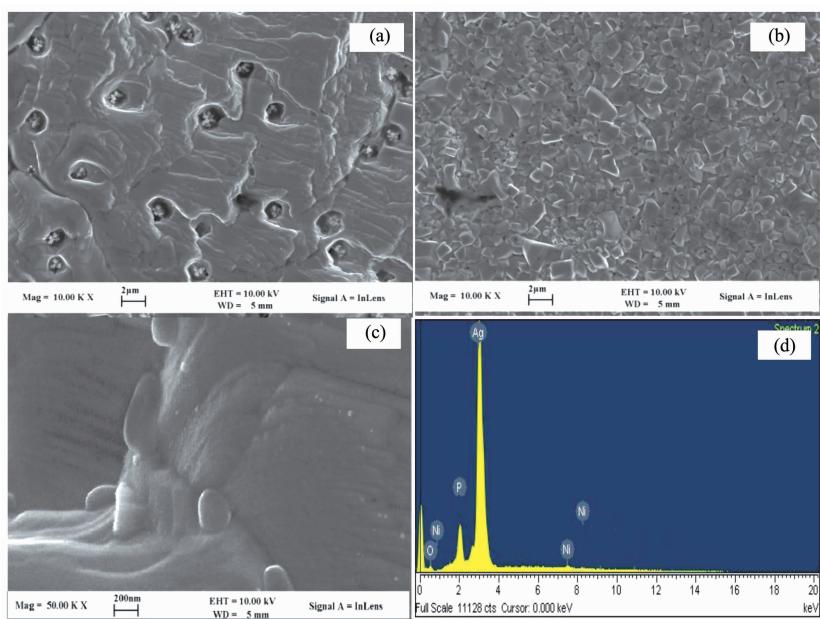
上述实验规律与电结晶机理有关。电解 Ag 生成 Ag_3PO_4 薄膜是在 Ag 与 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ 溶液界面上进行的。Ag 电极作为阳极,在表面晶格上失去电子变为 Ag^+ ,且随着电流密度(或电极电势)的增大, Ag^+ 由表面向溶液中部扩散。因此,为了制备紧密的 Ag_3PO_4 沉积层,阳极电流密度应比较小,否则,就会出现松散沉积层或在电解液中产生 Ag_3PO_4 沉淀。在电解沉积过程中,溶液中 PO_4^{3-} 的趋向带正电的 Ag 电极,形成由溶液中部到 Ag 表面、浓度由大到小的扩散层。溶液中 PO_4^{3-} 浓度应比较大,以便 PO_4^{3-} 在 Ag 表面有较高的浓度并与 Ag^+ 结合形成紧密 Ag_3PO_4 沉积层。根据电结晶理论^[25], PO_4^{3-} 浓度越大,越容易在 Ag 表面形成晶核,晶核密度越大,从而形成较小的

晶粒和结构致密的沉积层,下面的 SEM 和 XRD 测定证实了这一推断。事实上,这正是不同浓度的 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ 所制薄膜催化活性不同的原因。

$(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ 溶液浓度太大($>0.9 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$),所制薄膜颜色变灰或变黑、甚至薄膜脱落的现象也容易解释。由于当 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ 溶液的浓度大于某一定值时形成的 Ag_3PO_4 沉积层结构太致密和孔隙率极低,使得离子由溶液通过沉积层到达银内表面的扩散成为整个电极过程的控制步骤,从而引起阳极超电势大幅度增加,过大的阳极电势下容易发生反应: $4\text{Ag}_3\text{PO}_4 + 6\text{H}_2\text{O} = 12\text{Ag} + 4\text{H}_3\text{PO}_4 + 3\text{O}_2^{[8]}$,薄膜的颜色变化以及脱落就是由金属银颗粒的产生引起的。

2.2 薄膜的 SEM 和 XRD 表征

图 2(a) 和 (b) 分别是 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ 浓度为 0.8 和 $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶液(其它工艺参数为 1.1 节所述的最佳工艺条件)所制 Ag_3PO_4 薄膜的扫描电子显微镜照片(SEM)。由图可见,两种不同条件下所制薄膜呈现了完全不同的表面形貌。 $0.8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} (\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ 溶液制备的薄膜结构致密,晶体呈柱状侧向生长,具有层状结构。薄膜表面存在直径约为 $1\sim2 \mu\text{m}$ 的孔洞,这是将银膜电解为 Ag_3PO_4 薄膜过程中析氧副反应引起的。由图 2(b) 可知, $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} (\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ 溶液制备的薄膜由大小不等的立方体或准立方体颗粒构成。颗粒尺度约为 $0.4\sim2 \mu\text{m}$ 。图 2(c) 是图 2(a) 更高倍数



(a) and (b) are SEM photographs of $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ thin film prepared in $0.8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ and $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} (\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ solution respectively; (c) and (d) are high magnification SEM photograph ($\times 50\,000$) and EDS of $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ thin film prepared in $0.8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} (\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ solution respectively

图 2 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 薄膜的扫描电子显微镜照片和能量色散谱图

Fig.2 Scanning electron microscopy (SEM) photographs and energy dispersive spectrum (EDS) of $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ thin films

(50 000 倍)的 SEM 像,由图可见,薄膜表面细腻,未见构成薄膜的更小结构微粒。然而,由图中所给标尺可以估测构成薄膜的微粒直径应小于 50 nm。这进一步说明 0.8 mol·L⁻¹(NH₄)₃PO₄ 溶液中制备的薄膜是由纳米颗粒构成且结构致密的薄膜。

图 2(d)是在 0.8 mol·L⁻¹(NH₄)₃PO₄ 溶液中所制薄膜的能量色散谱图(EDS)。由图可见,薄膜含有 Ag、P、O 元素,物质的量分数分别为 35.33%、10.62% 和 54.05%,这与 Ag_3PO_4 薄膜 Ag、P、O 元素的理论值 37.5%、12.5% 和 50% 接近,说明所制薄膜为 Ag_3PO_4 膜。图中还出现了小的 Ni 峰(物质的量分数为 1.54%),这与薄膜基底为金属 Ni 有关。

图 3 是在最佳工艺条件下所制 Ag_3PO_4 薄膜的 XRD 图。由图可知薄膜的衍射峰位(2θ)依次为 20.86°、29.57°、33.34°、36.78°、48.01°、52.89°、57.39°、77.78°,由此判定所制备的 Ag_3PO_4 晶体为体心立方晶系(PDF 06-0505)。图中还出现 Ag 的衍射峰(PDF 04-0783),这是在制备薄膜时内层有未被氧化的单质银所致。依最强衍射峰用 Scherrer 公式^[26]计算薄膜的平均晶粒尺寸为 13.1 nm。

2.3 薄膜的光学性质和能带结构

图 4(a)是最佳工艺条件下所制 Ag_3PO_4 薄膜(以下除特别说明外,只对该薄膜进行讨论)的紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis DRS)。由图可见,薄膜对可见光有明显的吸收。由于 Ag_3PO_4 为间接跃迁半导体^[27-28],带隙能可由 DRS 数据以 $(\alpha h\nu)^{0.5}$ 对 $h\nu$ 作图获

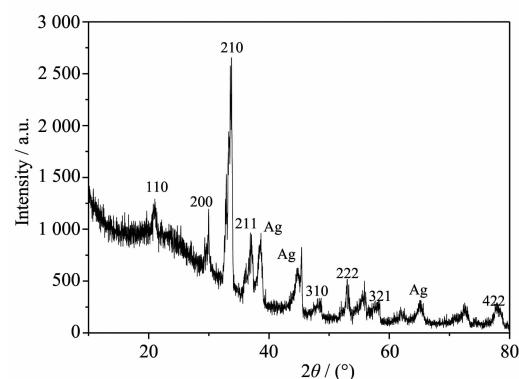


图 3 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 薄膜的 XRD 图

Fig.3 XRD spectrum of $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ thin film

得(见图 4(b))。这里的 α 和 ν 分别为半导体的吸收系数和被吸收光波的频率。由图可知,所制薄膜的带隙能为 2.29 eV。半导体的导带底和价带顶能级位置可有下面的经验公式^[27]计算确定:

$$E_{\text{CB}} = \chi - E_e - 0.5E_g \quad (1)$$

$$E_{\text{VB}} = E_{\text{CB}} + E_g \quad (2)$$

式中 E_{CB} 和 E_{VB} 分别表示半导体导带底和价带顶所对应的能量(相对于标准氢电极(NHE)); χ 是半导体的电负性,是构成该半导体的各种原子电负性的几何平均值; E_g 是半导体的带隙能; E_e 为电子在标准氢电极(NHE)的最高占有能级(Fermi 能级)的能量^[30],其值为 4.5 eV (vs. Vacuum)。对于所制备的 Ag_3PO_4 薄膜, χ 为 5.96 eV^[29], E_g 为 2.29 eV,分别代入(1)和(2)两式中得到 $E_{\text{CB}}=0.32$ eV, $E_{\text{VB}}=2.61$ eV。

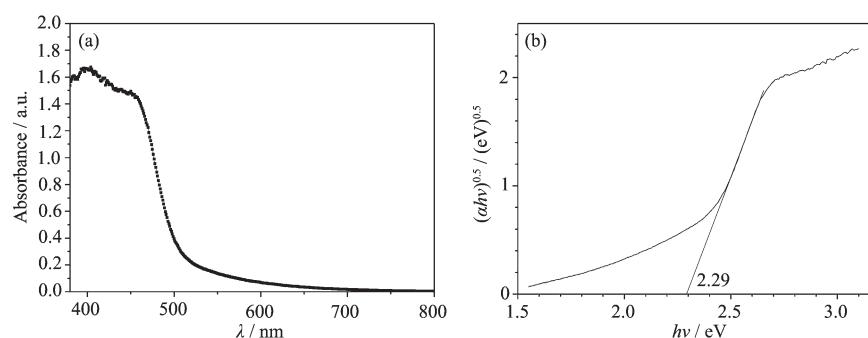


图 4 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 薄膜紫外-可见漫反射吸收光谱(a)和带隙(b)

Fig.4 UV-Vis diffuse reflectance spectrum (a) and band gap (b) of $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ thin film

2.4 薄膜的光催化活性

图 5 所示为 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 和 P25 TiO₂/ITO 薄膜在可见光下光催化罗丹明 B 的降解率随反应时间的变化。为了排除非光催化作用因素的影响,同时也做了暗态实验(有薄膜不光照)和空白实验(无薄膜光

照)。由图 5 可见,暗态实验曲线几乎为一条水平线,脱色率约为 5% 左右,这一方面说明光催化实验过程中薄膜对罗丹明 B 的吸附已达平衡,另一方面说明薄膜与被降解物没有化学等其它作用。空白实验进行 60 min 降解率为 8.67%,这说明罗丹明 B 有微

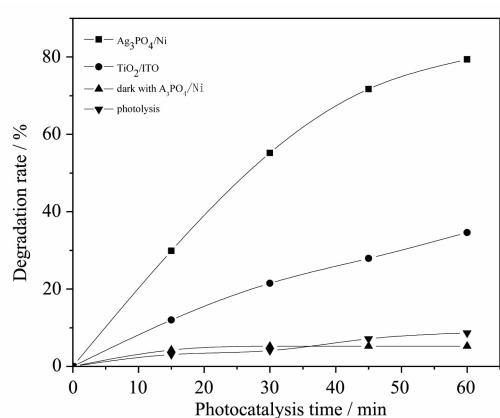


图 5 不同薄膜对罗丹明 B 降解率的影响

Fig.5 Effect of different thin films on Rhodamine B degradation rate

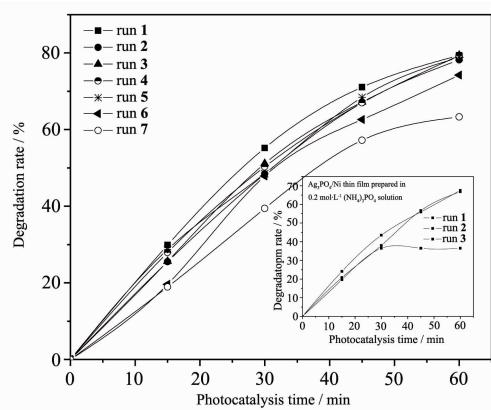
弱的光解作用,但相对于光催化结果,这个作用可以忽略不计。 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 和 P25 TiO_2/ITO 薄膜光催化 60 min, 罗丹明 B 的降解率分别为 79.4% 和 34.6%, 前者是后者的 2.30 倍。 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 薄膜表现出优异的光催化性能。

2.5 薄膜的光催化稳定性

为了考察 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 薄膜的光催化稳定性, 进行光催化循环实验。每一个循环光催化时间为 60 min, 一个循环完成后直接把薄膜放入初始浓度为 1 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、pH 为 7 的新配制的罗丹明 B 溶液中, 进行第二个循环, 依次进行其它循环。其它光催化实验条件与 1.4 节相同。

图 6 是薄膜光催化循环实验的结果。由图可知, 薄膜 1~6 个循环的实验曲线仅在一个很小的范围内变动, 各次循环终结的降解率依次为 79.4%、78.2%、79.4%、79.3%、78.9%、74.2%, 即在基本保持薄膜光催化活性不变的前提下可以循环使用 6 h。考虑到目前有关粉末状 Ag_3PO_4 的文献报道(光催化循环次数通常不超过 4 次, 光催化作用时间总和在 1 h 左右)^[31,13], 可知在最佳工艺下制备的 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 薄膜具有优异的光催化稳定性。

为了探索薄膜稳定性的原因, 本工作也对 0.2 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ 溶液中制备的 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 薄膜的光催化稳定性进行了测试, 结果见图 6 内插图。由图可知, 该薄膜经两次循环实验后失去活性, 光催化稳定性较差。众所周知, Ag_3PO_4 的光腐蚀是由其见光易分解为金属银引起的。实验中发现 0.2 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ 溶液中制备的薄膜两个循环后薄膜表面因银颗粒的产生而呈现黑色, 而最佳工艺下所制薄

Inset is Cycling runs of $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ thin film prepared in 0.2 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ solutionFig.6 Cycling runs of $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ thin film for the

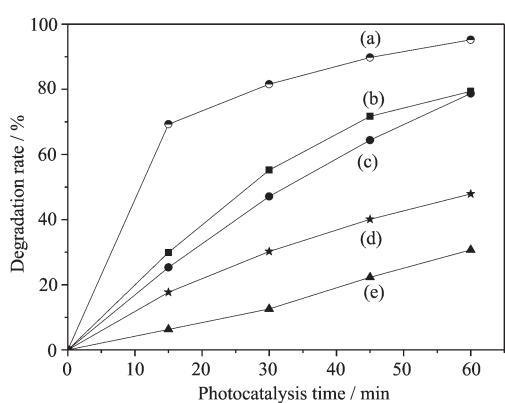
photocatalytic degradation of Rhodamine B

膜在历经 5 个循环后仍呈现淡黄色。我们认为, $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 薄膜的稳定性主要取决于薄膜的形貌和组织结构, 包括构成薄膜多晶体颗粒的大小和单晶粒径的尺度、薄膜的致密程度。由前述 2.2 节的结果可知, 最佳工艺下所制 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 薄膜与 0.2 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ 溶液中制备的 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 薄膜具有完全不同的表面形貌和组织结构, 因而表现出截然不同的稳定性。这与文献^[32]的结论一致。

2.6 薄膜光催化反应机理

为了探索所制 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 薄膜光催化降解罗丹明 B 的反应机理, 在反应体系中加入不同活性物种捕获剂, 以测定反应体系中生成的活性物种及其对光催化反应的影响。实验中以 AgNO_3 为电子捕获剂, EDTA 为空穴(h^+)捕获剂, 异丙醇作为羟基自由基($\cdot\text{OH}$)捕获剂, 各种捕获剂在反应体系中的初始浓度与模拟污染物罗丹明 B 的初始浓度之比为 100:1, 即捕获剂的浓度为 2.09×10^{-4} $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 其它光催化条件与 1.4 节相同。此外, 为了考察 O_2 对光催化反应的作用, 也做了通氮除氧实验。

图 7 是各种捕获剂对光催化反应影响的实验结果。由图可见, 向溶液中加入 h^+ 捕获剂使罗丹明 B 的降解率大幅度降低(曲线 e), 与不加任何捕获剂相比(曲线 b), 光催化降解 60 min, 降解率由 79.4% 降低为 30.7%, 说明 h^+ 是降解罗丹明 B 的主要活性物种。向溶液中加入电子捕获剂, 薄膜催化活性急剧增加(曲线 a), 催化作用 15 min, 罗丹明 B 的降解率高达 69.3%, 是不加捕获剂的 2.31 倍, 这说明引发光催化反应的主要活性物种(在价带生成的活



(a) with electron scavenger, (b) without any radical scavenger, (c) with hydroxyl radical scavenger, (d) N_2 purging, (e) with hole scavenger

图 7 不同捕获剂对 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 薄膜光催化活性的影响

Fig.7 Effect of different scavengers on the photocatalytic activity of $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ thin film

性物种)而不是阴极活性物种(在导带产生的活性物种)。溶液中加入 $\cdot\text{OH}$ 捕获剂的曲线 c 虽然在不加捕获剂的曲线 b 的下方,但两者相距很近,说明 $\cdot\text{OH}$ 不是光催化反应的主要活性物种,其光催化氧化作用可以忽略。向溶液中通入氮气除去溶液中的溶解氧,罗丹明 B 的降解率(曲线 d)相对于不加捕获剂的体系(曲线 b)显著降低,但是降低的程度明显不及加入 h^+ 捕获剂的体系(曲线 e),这一方面说明溶解氧是薄膜光催化反应的电子捕获剂,对薄膜光生电荷的分离有突出的促进作用;另一方面表明由此生成的超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)对光催化降解罗丹明 B 的活性较小。此外,由图 7 曲线 a 与曲线 e 的对比也可以得出 $\cdot\text{O}_2^-$ 对于染料的光催化降解活性远小于 h^+ 的结论。因为由前所述已知 $\cdot\text{OH}$ 不是该反应体系的主要活性物种,其作用可以忽略不计。因此,曲线 a 可以近似看做是将光生电子 e^- 全部捕获情况下 h^+ 的独立降解作用。同理,曲线 e 也可以近似看做将光生空穴 h^+ 全部捕获情况下 $\cdot\text{O}_2^-$ 的独立降解作用。由图 8 显然可见,与 h^+ 相比较, $\cdot\text{O}_2^-$ 对罗丹明 B 的光催化降解作用很小。总之,在有氧存在的 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 薄膜光催化降解罗丹明 B 反应体系中, h^+ 是主要活性氧化物种, $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 活性物种降解污染物的作用很小。这与 TiO_2 在紫外光作用下光催化降解刚果红的结论相同^[31]。

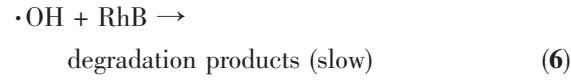
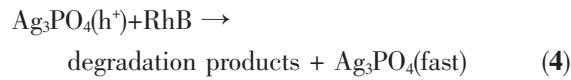
需要阐明的是,有的文献^[13]认为 Ag_3PO_4 光催化反应体系中不能生成 $\cdot\text{O}_2^-$ 。原因是 $E^\ominus(\text{O}_2/\cdot\text{O}_2^-)=0.13$ V, 小于 Ag_3PO_4 的导带势(如 2.3 节所述本工作所制

Ag_3PO_4 薄膜的导带势为 0.32 V),就热力学而言, O_2 不能接受电子生成 $\cdot\text{O}_2^-$ 。本文认为这种说法是不准确的。因为 $E^\ominus(\text{O}_2/\cdot\text{O}_2^-)$ 是标准电极电势,是指 O_2 的压力为标准压力, $\cdot\text{O}_2^-$ 的活度为 1 时的电极电势。在光催化反应体系中,由于 $\cdot\text{O}_2^-$ 为活性物种,实际存在的浓度小于 $10^{-7}\sim 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,把此值作为 $\cdot\text{O}_2^-$ 的活度代入 Nernst 公式^[25]中进行计算可得 $E^\ominus(\text{O}_2/\cdot\text{O}_2^-)=0.54\sim 0.60$ V,此值远大于 Ag_3PO_4 的导带势(或者说电对 $\text{O}_2/\cdot\text{O}_2^-$ 的 Fermi 能级远低于 Ag_3PO_4 的导带顶的能量),故从热力学角度可以生成 $\cdot\text{O}_2^-$ 。事实上本实验已证实这不仅在热力学上是可行的,动力学上也是能够实现的。至于为什么 $\cdot\text{O}_2^-$ 表现出对罗丹明 B 较小的光催化活性,这可能与光催化系统中生成的罗丹明 B 正离子(RhB^+)浓度较小有关。因为对 Ag_3PO_4 光催化剂,在可见光作用下可引发电子自价带至导带的跃迁,这不利于 RhB^+ 的生成($\text{RhB}+\hbar\nu \rightarrow \text{RhB}^*; \text{RhB}^* \rightarrow \text{RhB}^+ + e^-$),由已知的研究成果^[34-35]可知, $\cdot\text{O}_2^-$ (或 $\cdot\text{OH}$)与 RhB^+ 反应速率很快,与 RhB 作用则很慢,由此导致 $\cdot\text{O}_2^-$ 光催化罗丹明 B 的活性极低。换言之, Ag_3PO_4 光催化罗丹明 B 几乎没有染料敏化作用的因素。这与文献^[8]关于 Ag_3PO_4 粉末光催化降解亚甲基蓝的研究结论一致。

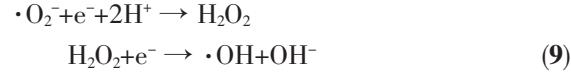
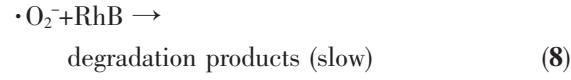
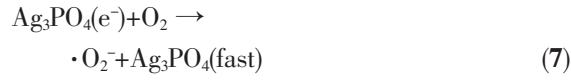
综合上述分析和当前人们的认识^[35],提出在可见光作用下光催化罗丹明 B 的机理为:



光阳极反应:



光阴极反应:



$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{e}^- \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{OH}^-$

上式中(3)式表示在可见光作用下 Ag_3PO_4 价带电子(e^-)跃迁至导带,价带中产生空穴(h^+)。 RhB 表示罗丹明 B。

3 结 论

用电化学方法制备了 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 薄膜光催化剂，在最佳工艺下制备的薄膜具有致密的层状表面结构。薄膜具有突出的光催化稳定性，在保持光催化活性基本不变的前提下可使用 6 个循环或连续使用 6 h，薄膜良好的抗光腐蚀性能是由特殊的表面结构决定的。薄膜具有优异的光催化活性，可见光催化作用 60 min，罗丹明 B 的降解率是多孔 P25 TiO_2/ITO 纳米薄膜的 2.30 倍。探索并提出了 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 薄膜光催化降解罗丹明 B 的反应机理。

参考文献：

- [1] Antoniadou M, Lianos P. *Catal. Today*, **2009**, *144*:166-171
- [2] Szabo-Bardos E, Zsilak Z, Horvath O. *Prog. Colloid Polym. Sci.*, **2008**, *135*:21-28
- [3] María José L M, Rafael V G, José A. *Catal. Today*, **2005**, *101*:307-314
- [4] XU Yi-Ming(许宜铭). *Prog. Chem.(化学进展)*, **2009**, *21*(2/3): 524
- [5] Zou Z, Ye J, Sayama K, et al. *Nature*, **2001**, *414*(6864):625-627
- [6] LU Fei(鲁飞), MENG, Fan-Ming(孟凡明). *Bull. Chin. Ceram. Soc.*(硅酸盐通报), **2011**, *30*:116-119
- [7] YAN Shi-Cheng(闫世成), LUO Wen-Jun(罗文俊), LI Chao-Sheng(李朝升), et al. *Mater. China(中国材料进展)*, **2010**, *29*(1):1-9
- [8] Yi Z G, Ye J H, Kikugawa N, et al. *Nat. Mater.*, **2010**, *9*(7): 559-564
- [9] Bi Y P, Hu H Y, Ye J H, et al. *Chem. Commun.*, **2012**, *48*(31):3748-3750
- [10] Bi Y P, Hu H Y, Ye J H, et al. *Mater. Chem.*, **2012**, *22*(30): 14847-14850
- [11] Bi Y P, Ouyang S, Ye J H, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*(17):6490-6492
- [12] Bi Y P, Ouyang S, Ye J H, et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2011**, *13*(21):10071-10075
- [13] Ge M, Zhu N, Zhao Y P, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2012**, *51*(14):5167-5173
- [14] Wang H, Bai Y S, Yang J T, et al. *Chem. Eur. J.*, **2012**, *18*(18):5524-5529
- [15] Wang W G, Cheng B, Yu J G, et al. *Chem. Asian J.*, **2012**, *7*(8):1902-1908
- [16] Liang Q H, Ma W J, Yang X M, et al. *CrystEngComm*, **2012**, *14*(8):2966-2973
- [17] Khan A, Qamar M, Munir M. *Chem. Phys. Lett.*, **2012**, *20*(25):54-58
- [18] Cao J, Luo B D, Lin H L, et al. *J. Hazard Mater.*, **2012**, *4*(1): 107-115
- [19] Zhang L L, Zhang H C, Liu Y, et al. *New J. Chem.*, **2012**, *36*(8):1541-1544
- [20] Dinh C T, Nguyen T D, Kleitz F, et al. *Chem. Commun.*, **2011**, *47*(32):7797-7799
- [21] Umezawa N, Ouyang S, Ye J. *Phys. Rev.: B*, **2011**, *83*(3): 035202-1-035202-6.
- [22] Esquivel K, Arriaga LG, Rodriguez F J, et al. *Water Res.*, **2009**, *43*:3593-3603
- [23] YANG Yong-Biao(杨勇彪), ZHANG Zheng-Fu(张正富), CHEN Qing-Hua(陈庆华), et al. *Yunnan Metallurgy(云南冶金)*, **2004**, *33*(4): 20-22
- [24] LI Ai-Chang(李爱昌), LU Yan-Hong(卢艳红), CHEN Rong-Ying(陈荣英), et al. *J. Chin. Ceram. Soc.*(硅酸盐学报), **2014**, *42*(6):808-815
- [25] GUO He-Tong(郭鹤桐), LIU Shu-Lan(刘淑兰). *Theoretical Electrochemistry(理论电化学)*. Beijing: China Astronautic Publishing Press, **1984**:240,67
- [26] FAN Xiong(范雄). *Metal X-ray Diffractometry(金属 X 射线衍射学)*. Beijing: China Machine Press, **1996**:45
- [27] WANG Yun-Fang(王韵芳), FAN Cai-Mei(樊彩梅). *Chinese J. Inorg. Chem.(无机化学学报)*, **2012**, *28*(2):347-351
- [28] Liu J J, Fu X L, Chen S F, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2011**, *99*: 191903(1-3)
- [29] LIU Jian-Xin(刘建新), WANG Yun-Fang(王韵芳), WANG Ya-Wen(王雅文), et al. *Acta Phys. -Chim. Sin.(物理化学学报)*, **2014**, *30*(4):729-737
- [30] WU Hao-Qing (吴浩青), LI Yong-Fang (李永舫). *Electrochemical Kinetics(电化学动力学)*. Beijing: Higher Education Press, **1998**:178
- [31] XU Xiu-Quan(徐秀泉), YU Xiao-Feng(于小凤), TANG Yan (唐燕), et al. *J. Chin. Ceram. Soc.*(硅酸盐学报), **2012**, *40*(12):1796-1801
- [32] Wang B, Gu X Q. *Key Eng. Mater.*, **2014**, *609*:335-340
- [33] LI Ai-Chang(李爱昌), LI Gui-Hua(李桂花), ZHENG Yan (郑琰), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.(物理化学学报)*, **2012**, *28*(2):457-464
- [34] LI Ai-Chang(李爱昌), LI Jian-Fei(李健飞), LIU Ya-Lu (刘亚录), et al. *Acta Chim. Sinica(化学学报)*, **2013**, *71*(5): 815-821
- [35] YANG Juan(杨娟), DAI Jun(戴俊), ZHAO Jin-Cai(赵进才), et al. *Chin. Sci. Bull.(科学通报)*, **2009**, *54*(15):2196-2204