

Ag₂S/Ag₃PO₄/Ni 复合薄膜的制备及其光催化性能

赵 婕 张 博 段召娟 李爱昌*

(廊坊师范学院化学与材料科学学院, 廊坊 065000)

摘要:采用电化学方法制备 Ag₂S/Ag₃PO₄/Ni 复合薄膜,以扫描电子显微镜(SEM)、X 射线衍射(XRD)、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的光催化机理进行了探索。结果表明;最佳工艺制备的 Ag₂S/Ag₃PO₄/Ni 是由均匀的球形纳米颗粒构成的薄膜,其光催化活性明显优于纯 Ag₃PO₄/Ni 薄膜和纯 Ag₂S/Ni 薄膜,且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。提出了可见光下 Ag₂S/Ag₃PO₄/Ni 复合薄膜光催化降解罗丹明 B 的反应机理。

关键词:Ag₂S/Ag₃PO₄/Ni 复合薄膜; 电化学制备; 光催化; 罗丹明 B; 反应机理

中图分类号: O614; O643 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4861(2016)12-2158-07

DOI: 10.11862/CJIC.2016.276

Ag₂S/Ag₃PO₄/Ni Thin Films: Preparation and Photocatalytic Activity for Rhodamine B

ZHAO Di ZHANG Bo DUAN Zhao-Juan LI Ai-Chang*

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

Abstract: Ag₂S/Ag₃PO₄/Ni composite 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 Ag₂S/Ag₃PO₄/Ni thin film is composed of uniform spherical nanoparticles. The photocatalytic activity of the as-prepared Ag₂S/Ag₃PO₄/Ni thin film was higher than those of pure Ag₃PO₄/Ni thin film and Ag₂S/Ni thin film respectively. The film maintains nearly 100% of their corresponding initial photocatalytic activity after 6 cycles. Furthermore, the photodegradation mechanism of the composite films for RhB under the visible light was preliminary proposed.

Keywords: Ag₂S/Ag₃PO₄/Ni thin film; electrochemical preparation; photocatalysis; rhodamine B; reaction mechanism

光催化氧化技术能够有效地去除水中难以降解且含量低的有机污染物,在环境净化尤其是污水处理中具有明显的优势和广阔的应用前景。目前,半导体光催化材料多数适用于紫外光范围,探索可见光响应的催化材料是推进光催化技术应用的关键。TiO₂以其优异的化学稳定性、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^[1-4]。然而众所周知,TiO₂带隙较宽(约为 3.2 eV),仅能吸收太阳光中 4% 的紫外线,太阳能利用率极低,另外光生载流子的复合较多等因素也限制了 TiO₂ 的应用^[5]。高效 Ag₃PO₄ 的发现为实现这一目标带来了新的曙光。与传统的光催化材料 TiO₂ 相

收稿日期:2016-07-28。收修改稿日期:2016-10-08。

廊坊市科学技术研究与发展计划项目(No.2015011055)资助。

*通信联系人。E-mail:aichangli@hotmail.com

比,Ag₃PO₄ 在可见光照射下,表现出极强的光催化降解有机污染物的能力,其量子效率可达 90%。但 Ag₃PO₄ 的稳定性较差,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(Ag₃PO₄ 变为单质 Ag)。这就意味着经过长时间的辐照后,其光催化性能将下降;同时大量贵金属 Ag 的消耗,使光催化材料的成本增加,一定程度上限制了其工业化应用^[6-7]。因而当前科研人员对 Ag₃PO₄ 的研究主要围绕着如何提高其稳定性以及降低成本展开,通常所采用的方法是将 Ag₃PO₄ 光催化材料与其他材料(如卤化银、金属氧化物^[8]以及碳材料^[9])复合,制备成 Ag₃PO₄ 基复合光催化剂。Ye 小组^[10-12]报道室温条件下,在 Ag₃PO₄ 晶体上生长 AgX(Cl、Br、I) 纳米壳层结构形成 AgX/Ag₃PO₄ 复合光催化材料。此 AgX 纳米壳层结构可有效地保护 Ag₃PO₄ 晶核在水溶液中不致分解,从而增强复合材料在光催化过程中的稳定性。同时 AgX 半导体材料特殊的导带和价带结构(除 AgCl 具有较宽的价带外)可以促使光生电子-空穴对通过异质结更好的传输和分离,因而 AgX/Ag₃PO₄ 复合材料具有比纯 Ag₃PO₄ 更高的光催化活性和稳定性。然而目前制备的 Ag₃PO₄ 复合材料多数以粉体形式存在^[12-14],这就存在光催化剂使用后如何与水分离以及回收再利用的问题。因而制备稳定性强、催化活性高的 Ag₃PO₄ 负载型催化剂,特别是薄膜催化剂就成为一项很有意义的工作。

Ag₂S 为窄带隙直接半导体,在可见光区乃至红外光区都有明显的吸收,且具有高的吸收系数和优良的导电性^[15],可作为 Ag₃PO₄ 和 TiO₂ 等光催化材料的敏化剂。同时,Ag₂S 在水中的溶解度几乎是所有银系化合物中最小的,将 Ag₂S 与 Ag₃PO₄ 复合制备成 Ag₂S/Ag₃PO₄ 复合薄膜,有望减小 Ag₃PO₄ 在光催化过程中的分解,增强催化剂的稳定性。

本项目采用电化学方法在金属 Ni 上沉积制备 Ag₂S/Ag₃PO₄/Ni 复合薄膜,使用罗丹明 B 做模拟污染物,对薄膜的光催化活性和稳定性进行了研究,并探索可能的光催化机理。目前这方面的研究未见报道。

1 实验部分

1.1 Ag₂S/Ag₃PO₄/Ni 复合薄膜的制备

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)₃PO₄·3H₂O (98.0%),均为分析纯。第一步为制备 Ag₃PO₄/Ni 薄膜,其制备方法采用本研究组前期报道的电化学方法制备^[16]。第二步是将 Ag₃PO₄ 部分转换为 Ag₂S。具体过程为:将制备好的 Ag₃PO₄/Ni 薄膜电极作阳极,不锈钢片为阴极,Na₂S 溶液为电解液,在电流密度为 0.3~0.9 mA·cm⁻²,Na₂S 溶液浓度为 1×10⁻⁴~9×10⁻⁴ mol·L⁻¹ 的体系下,控制沉积时间为 10~60 s。所制 Ag₂S/Ag₃PO₄/Ni 复合薄膜的后处理条件为:70~150 ℃,1 h。本实验所得最佳制备工艺为:Na₂S 溶液的浓度为 5×10⁻⁴ mol·L⁻¹;pH 值为 11.0;电流密度为 0.5 mA·cm⁻²;沉积时间为 20 s。后处理条件为温度 140 ℃下保温 1 h。

1.2 Ag₂S/Ni 薄膜的制备

第一步为制备 Ag/Ni 薄膜,其制备方法采用本研究组前期报道的电化学方法^[16]。第二步是将制备好的 Ag/Ni 薄膜电极与饱和甘汞电极插入 0.05 mol·L⁻¹ Na₂S 和 0.1 mol·L⁻¹ NaOH 的混合液中。将两极短路 5 min,银膜表面形成一层均匀的 Ag₂S 层^[17],取出后 140 ℃下保温 1 h,从而得到 Ag₂S/Ni 薄膜。

1.3 薄膜表征

用日本理学产 2500 型(SDD)型 X 射线衍射仪(XRD)分析薄膜的结构,Cu K α 辐射($\lambda=0.154\text{ }06\text{ nm}$),掠角为 1°,工作电压 40 kV,电流 200 mA,扫描范围 10°~90°。用日本日立 SU8010 型高分辨场发射扫描电镜(SEM)观察薄膜的表面形貌(电压 10 kV)。用美国热电 NS7 型能谱仪(EDS)测定薄膜表面的组成。用日立 U-3900 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)。

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 溶液注入硬质试管(长 7 cm, 内径 2 cm) 中,将一片尺寸为 1.0 cm×2.0 cm 的 Ag₂S/Ag₃PO₄/Ni 薄膜(或同尺寸的 Ag₃PO₄/Ni 薄膜和 Ag₂S/Ni 薄膜)浸入溶液中并使其保持垂直状态。用 500 W 氙灯为光源,设置光电流强度为 10 A。使用滤光片得到最小波长为 420 nm 的可见光,薄膜与滤光片距离为 10.5 cm,氧气流量为 50 mL·min⁻¹。在通氧和暗态条件下使薄膜吸附 30 min,然后开启光源进行光催化实验。每间隔一定时间取样,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 Ag₂S 沉积时间对薄膜光催化性能的影响

本工作对 Ag₂S/Ag₃PO₄/Ni 复合薄膜的制备工艺进行了系统性的探讨,得到了最佳制备工艺。限于篇幅,本文只对 Ag₂S 沉积时间对薄膜光催化活性的影响进行讨论。图 1 是其他制备条件为最佳工艺参数(即电流密度为 0.5 mA·cm⁻²,Na₂S 溶液浓度 5×10^{-4} mol·L⁻¹,pH=11.0,后处理为 140 ℃下保温 1 h)下,改变 Ag₂S 沉积时间对所制复合薄膜光催化降解罗丹明 B 的影响。

由图 1 可以看出,随着沉积时间的增加,复合

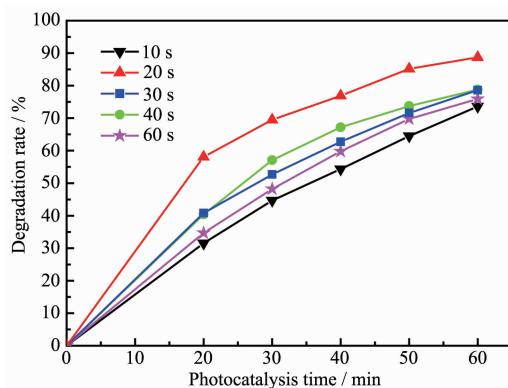
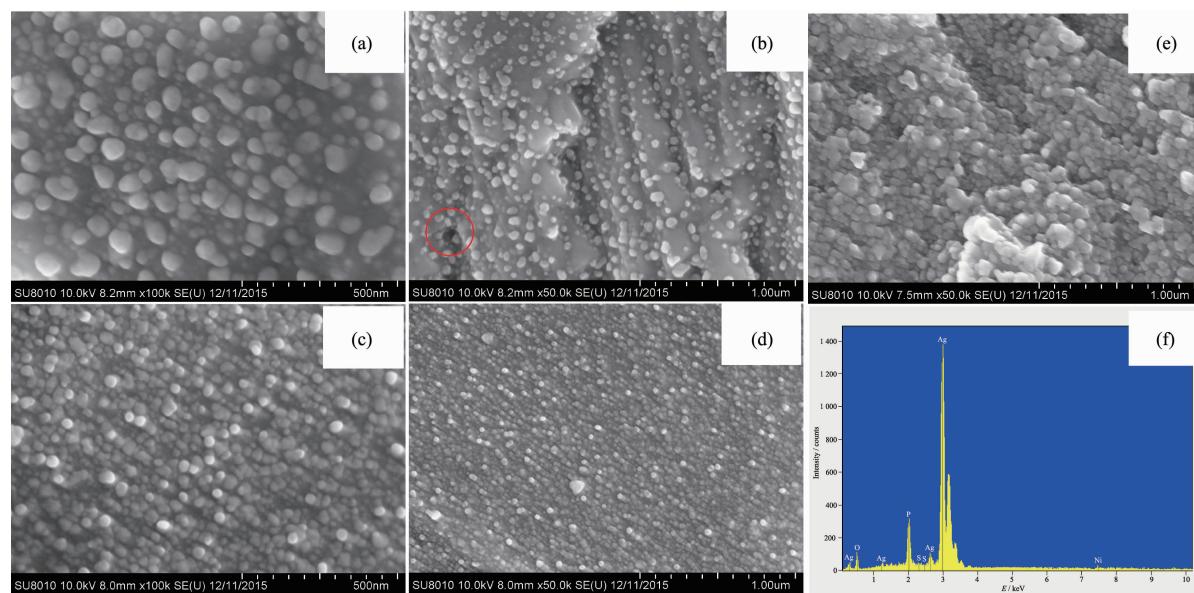


图 1 Ag₂S 沉积时间对薄膜光催化性能的影响
Fig.1 Effect of Ag₂S deposition time on photocatalytic activity of Ag₂S/Ag₃PO₄/Ni thin film

薄膜对罗丹明 B 的光催化降解率呈先增大后减小的趋势。当沉积时间为 20 s 时,光降解 60 min 后,降解率可达 88.7%。沉积时间太短(如 10 s),由 Ag₃PO₄ 转化为 Ag₂S 的量过少,不能与 Ag₃PO₄ 形成最佳配比的杂晶,无法与 Ag₃PO₄ 形成协同效应。因而,Ag₂S/Ag₃PO₄/Ni 复合薄膜光催化效率较低(仅为 73.6%)。当沉积时间过长,转化生成的 Ag₂S 较多,过多的 Ag₂S 颗粒易发生团聚(这一点可由 SEM 图片(图 2(e))证实),且易掩盖 Ag₃PO₄ 薄膜表面的部分光催化活性中心,使得降解率降低。当沉积时间为 60 s 时,催化效率降低至 75.9%。

2.2 Ag₂S/Ag₃PO₄/Ni 复合薄膜和 Ag₃PO₄/Ni 薄膜的 SEM 和 EDS 表征

图 2(a)和(b)是 Ag₃PO₄/Ni 薄膜不同倍率下的 SEM 图片。从图(a)可以看出,Ag₃PO₄ 薄膜由大小不均匀的球状颗粒组成,颗粒平均尺寸在 60 nm 左右。由(b)可以看到,Ag₃PO₄ 薄膜呈层状结构,且偶有孔洞出现。这是将银膜电解为 Ag₃PO₄ 薄膜过程中析氧副反应引起的^[18]。图 2(c)和(d)是 Ag₂S/Ag₃PO₄/Ni 复合薄膜在最佳制备工艺参数下不同倍率的 SEM 图片。由图(c)可以看出,Ag₂S/Ag₃PO₄/Ni 复合薄膜表面同样由球状颗粒组成,但相比 Ag₃PO₄ 薄膜(图(a))颗粒大小更为均匀,且颗粒明显变小,平均尺寸在 25 nm 左右,增加了薄膜催化剂与体系的接触面积,有



(a) and (b): SEM images of Ag₃PO₄/Ni thin film; (c), (d) and (f): SEM images and EDS spectrum on the optimal preparation conditions of Ag₂S/Ag₃PO₄/Ni thin film, respectively; (e) image of the Ag₂S/Ag₃PO₄/Ni thin film with the Ag₂S deposition time of 60 s

图 2 不同薄膜的 SEM 图和 EDS 谱图
Fig.2 SEM images and EDS spectrum of the thin films

利于提高催化剂的利用率,增强催化效率。图(d)与(b)相比,可以看出与纯 Ag_3PO_4 薄膜相比,复合薄膜中 Ag_2S 的生成使薄膜表面孔洞和层状结构基本消失且表面变得更平整均匀。当 Ag_2S 层的沉积时间为 60 s 时(图(e)), Ag_2S 的含量增加,复合薄膜的表面不再均匀,且表面出现明显的团聚现象,这不利于催化剂的充分利用,会使催化效率降低,这与图 1 结果一致。图(f)为最优制备条件下 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 复合薄膜的 EDS 谱图,从图中可以清楚看到 Ag、P、O、S 元素的峰,证实了 S 元素的存在。

2.3 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 复合薄膜的 XRD 表征

图 3 为最佳制备工艺下 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 薄膜和 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 薄膜的 XRD 图。由 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 薄膜的 XRD 图可以看到,在 2θ 为 20.84° 、 29.75° 、 33.39° 、 36.59° 、 47.72° 、 52.69° 、 55.17° 、 57.16° 、 72.04° 和 87.06° 处出现了 10 个明显的衍射峰,属于 Ag_3PO_4 立方晶系的特征衍射峰(PDF No.06-0505),分别对应(110)、(200)、(210)、(211)、(310)、(222)、(320)、(321)、(421) 和 (520) 晶面,且峰型尖锐,说明所制备的 Ag_3PO_4 的晶型完整。图中还出现了 Ag 的衍射峰(PDF No.04-0783),这是在制备时内层未被氧化的单质银所致。由 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 复合薄膜的 XRD 图可以看到在 2θ 为 36.81° 和 52.88° 处出现了 Ag_2S 的衍射峰(PDF No.04-0774),样品属于辉银矿(200)和(220)晶面。由于与 Ag_3PO_4 的出峰位置(2θ 分别为 36.59° 和 52.69°)很相近,因而这两处相对 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 薄膜的 XRD 图表现为峰强增强,由此证明 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 薄膜中确实存在 Ag_2S 。两图相比, $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 复合薄膜图中的 Ag_3PO_4 的特征峰出峰位

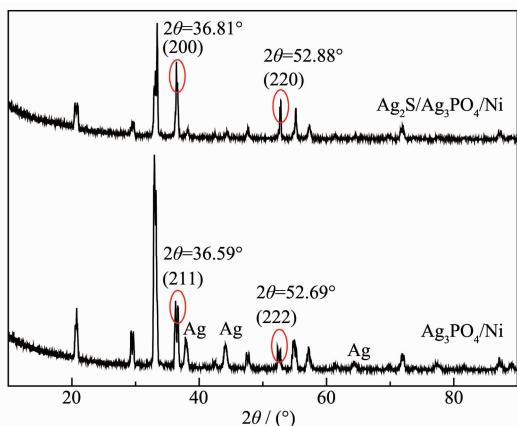


图 3 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 薄膜与 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 薄膜的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ thin film and $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ thin film

置没有改变,说明 Ag_2S 的复合并没有改变 Ag_3PO_4 的晶型,但 Ag_3PO_4 的特征峰峰强减弱,同时单质 Ag 的特征峰几乎消失,这说明 Ag_2S 层覆盖在 Ag_3PO_4 膜表面,因而峰强减弱,同时内层单质银或全部氧化或被覆盖,因而单质 Ag 的特征峰几乎消失。这与 SEM 结论一致。

2.4 薄膜的 UV-Vis DRS 光谱图表征

图 4 为 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 薄膜、 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ni}$ 薄膜和 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 复合薄膜的紫外-可见漫反射谱图。由图可见,3 种薄膜在可见光区都有明显吸收。 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 薄膜吸收带边在 550 nm 附近, $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 复合薄膜吸收带边约为 605 nm,较 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 薄膜略有红移。 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ni}$ 薄膜的吸收带边约为 1 305 nm(由于波长较大,图中未画出)。根据公式:

$$E_g=1240/\lambda_g \quad (1)$$

式中 E_g 和 λ_g 分别为半导体的带隙能和吸收带边波长。计算可得到 Ag_3PO_4 、 Ag_2S 和 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ag}_2\text{S}$ 复合薄膜的带隙能分别为 2.25 eV、0.95 eV 和 2.05 eV,这与文献报道基本一致^[18-20]。半导体的导带底和价带顶能级位置可用下面的经验公式^[14]计算确定:

$$E_{CB}=\chi-E_e-0.5E_g \quad (2)$$

$$E_{VB}=E_{CB}+E_g \quad (3)$$

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_e 为电子在标准氢电极(NHE)的最高占有能级(Fermi 能级)的能量,其值为 4.5 eV(vs Vacuum)。 Ag_3PO_4 和 Ag_2S 的 E_{CB} 和 E_{VB} 的计算值已列于表 1 中。

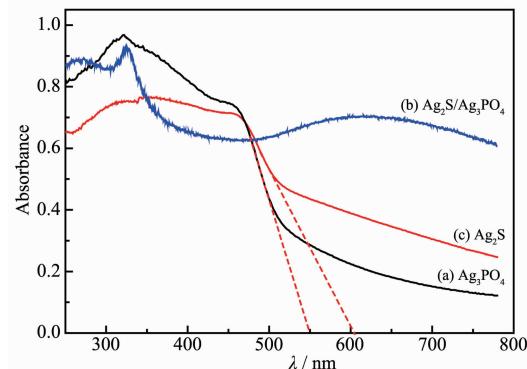


图 4 不同薄膜的 DRS 谱图

Fig.4 UV-Vis diffuse reflectance spectra of $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$, $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ and $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ni}$ thin films

2.5 薄膜的光催化性能

图 5 为不同薄膜在可见光下光催化罗丹明 B

表1 Ag_3PO_4 和 Ag_2S 导带和价带电位的计算结果Table 1 Calculation results of the CB and VB potentials of Ag_3PO_4 and Ag_2S

	χ	E_g / eV	$E_{\text{CB}} / \text{eV}$	$E_{\text{VB}} / \text{eV}$
Ag_3PO_4	5.96	2.25	0.34	2.59
Ag_2S	4.97	0.95	-0.01	0.94

的降解率随反应时间的变化,为了排除罗丹明B的自降解的影响,同时做了空白实验(无薄膜光照)。由图5可以看到空白实验进行60 min时降解率仅为6.2%,说明罗丹明B有微弱的光解,但相对于光催化结果可忽略不计。3种薄膜光催化剂中 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 复合薄膜光催化性能最佳,其光催化活性比 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ni}$ 薄膜的光催化活性高9倍,比 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 薄膜的光催化活性高13.7%。 Ag_2S 在可见光区虽有明显吸收,吸收波长明显较其他2个样品也红移许多,但由于其禁带宽度过窄(仅为0.95 eV),光生电子和空穴很容易复合而失去活性,因而 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ni}$ 薄膜催化活性很低。而复合薄膜光催化活性提高的原

因应该是 Ag_2S 的加入一方面降低了 Ag_3PO_4 的带隙宽度,由此拓宽了 Ag_3PO_4 的光谱吸收范围,可以更为有效的利用可见光;另一方面 Ag_2S 与 Ag_3PO_4 半导体复合形成n-n异质结构,对催化活性具有协同效应,使催化效率得到提高^[13]。

2.6 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 薄膜的光催化稳定性

为了考察 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 薄膜的光催化稳定性,进行了光催化循环实验。每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 mg·L⁻¹的新配制的罗丹明B溶液中,进行第二个循环,以此类推。其光催化条件与1.4节相同。

图6为光催化循环实验的结果。由图6(a)可以看出 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 复合膜的6次循环实验曲线仅在一个小的范围内变动,每次循环终结的降解率依次为88.7%、80.8%、77.5%、72.7%、78.1%和76.9%,第七次后薄膜开始脱落,催化效率下降。因而在保持薄膜光催化活性基本不变的情况下可循环使用6次。

为了便于比较,还做了 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 薄膜的稳定性实验,如图6(b)所示。可以看出在相同的光催化条件下, $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 薄膜也可循环使用6次,每次循环终结的降解率依次为75%、70.0%、71.1%、66.1%、64.0%和61.3%,第七次后薄膜开始脱落。虽然单从薄膜脱落的角度来说,2种薄膜的稳定性是相同的。但若从薄膜催化活性(降解率)的变化率(最后循环

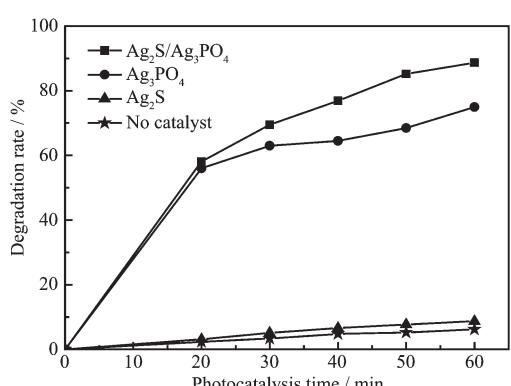
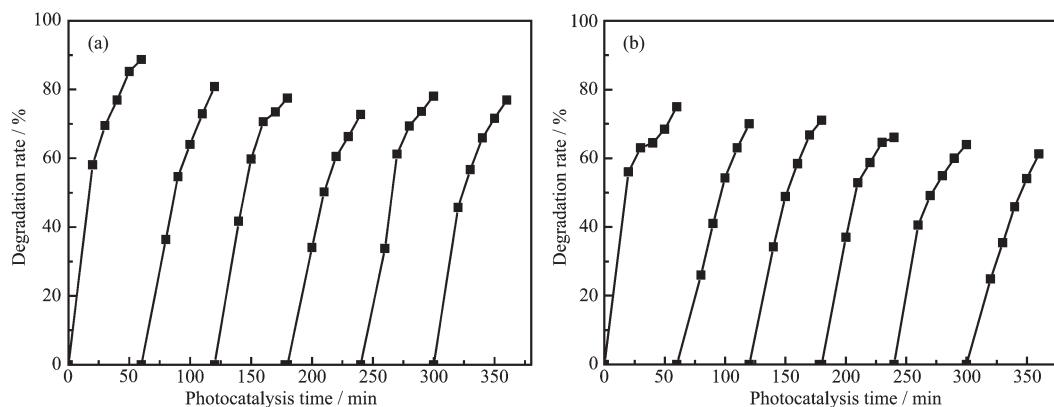


图5 不同薄膜对罗丹明B降解率的影响

Fig.5 Effect of different thin films on RhB degradation rate

图6 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ (a) 和 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ (b) 薄膜的光催化稳定性Fig.6 Photocatalytic stability of $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ thin film (a) and $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ thin film (b)

相对于第一次循环的变化率)来看, $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 薄膜的变化率为 18.3%; 而 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 复合膜的变化率为 13.3%, 复合薄膜的稳定性提高了 5.0%。即复合薄膜在明显提高光催化活性的同时增加了薄膜的稳定性。

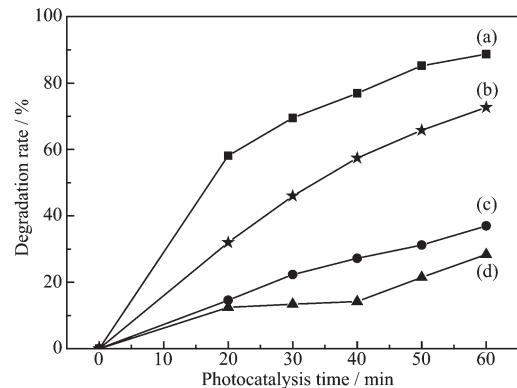
由下述 2.7 节所述光催化反应机理容易理解 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 薄膜稳定的原因。由于复合薄膜存在 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 异质结且在表面上有纳米银生成, 因而加速了光生电荷的分离和光阴极反应(反应式 9), 从而抑制了光腐蚀反应($\text{Ag}_3\text{PO}_4+3\text{e}^-\rightarrow 3\text{Ag}+\text{PO}_4^{3-}$, $\text{Ag}_2\text{S}+2\text{e}^-\rightarrow 2\text{Ag}+\text{S}^{2-}$)。应该注意, 复合半导体相对于单一半导体也存在使稳定性降低的因素, 主要是不同组分的晶体存在相接界, 在催化过程中容易在接界上发生腐蚀, 从而使光催化稳定性降低。若两种组分的晶型、组织等不能较好的匹配, 则这种腐蚀现象将更加严重。所以设计复合半导体光催化剂时不仅要考虑使光催化活性和稳定性提高的因素, 也要注意由于相接界的腐蚀而使稳定性降低的因素, 只有前者的作用大于后者才有可能使催化剂的稳定性提高。

2.7 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 复合薄膜的光催化反应机理

一般认为染料和有机物是通过光催化氧化过程得以降解, 而在光催化氧化过程中主要的光催化活性物种包括 h^+ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 等, 为了阐明 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 薄膜在可见光下的光催化反应机理, 在反应系统中分别加入草酸铵作为空穴(h^+)捕获剂, 叔丁醇作为羟基自由基($\cdot\text{OH}$)捕获剂, 对苯醌作为超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)捕获剂, 各种捕获剂在反应体系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, 其他光催化条件与 1.4 节条件相同。实验结果如图 7 所示。

由图 7 可以看出, 当加入羟基自由基捕获剂叔丁醇后, 降解率略微下降, 说明 $\cdot\text{OH}$ 并不是本体系的主要活性物种, 其光催化氧化作用可忽略; 当加入超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)捕获剂对苯醌后, 降解率明显下降, 由无捕获剂的 88.7% 降至 28.4%, 说明在光催化过程中 O_2 可以接受电子生成超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)^[18], 且 $\cdot\text{O}_2^-$ 是本催化过程的主要活性物种。当加入 h^+ 捕获剂草酸铵时, 催化效率也发生显著降低(37%), 因而 h^+ 是继 $\cdot\text{O}_2^-$ 后的第二个主要的活性物种。综上所述, 在光催化过程中 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 h^+ 是主要的活性物种。

根据 Ag_2S 、 Ag_3PO_4 的带隙结构和以上活性物种的分析, 推测 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 薄膜光催化降解罗丹明 B 的机理。



(a) No scavenger; (b) With hydroxyl radical; (c) With hole scavenger; (d) With superoxide radical scavenger

图 7 不同捕获剂对 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 薄膜光催化活性的影响

Fig.7 Effect of different scavengers on the photocatalytic activity of $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ thin film under visible light irradiation

明 B 的机理为: 在可见光照射 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 薄膜初期, Ag_3PO_4 部分激发电生光生电子和空穴, 在 Ag_2S 部分由于 Ag_2S 具有敏化效应, 可形成感光活性中心(Ag_2S)_n, 其为电子陷阱, 能有效的捕捉光生电子, 捕捉后的光生电子与(Ag_2S)_n 中的 Ag^+ 发生还原反应生成纳米 Ag, 因而继续光照时 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 体系就转换成了 $\text{Ag}@\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}_3\text{PO}_4@\text{Ag}$ 体系^[14,21]。即激发的光生电子可经途径 1(如图 8)由 Ag_2S 导带的底部转移到 Ag_3PO_4 ($E_{\text{CB}}(\text{Ag}_2\text{S}) < E_{\text{CB}}(\text{Ag}_3\text{PO}_4)$), 再被生成的纳米 Ag 捕获, 也可经途径 2 直接被纳米 Ag 捕获, 这样有效的抑制了 Ag_2S 部分光生电子和空穴的复合。捕获电子的纳米 Ag 与 O_2 反应生成活性物种 $\cdot\text{O}_2^-$ 、 $\cdot\text{O}_2$ 最终将罗丹明 B 降解; 与此同时, 空穴则向相反方向转移, 由 Ag_3PO_4 价带顶转移到 Ag_2S 价带区($E_{\text{VB}}(\text{Ag}_2\text{S}) > E_{\text{VB}}(\text{Ag}_3\text{PO}_4)$), 再由空穴将罗丹明 B 氧化降解, 如图 8 虚线所示。

可见光下, $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 薄膜光催化降解罗丹明 B 过程中, 具体的机理可用以下关系式表示:

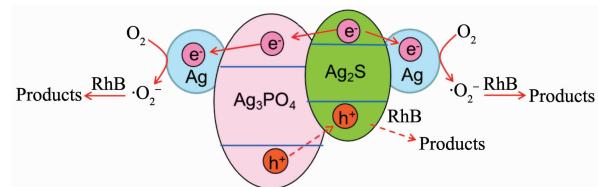
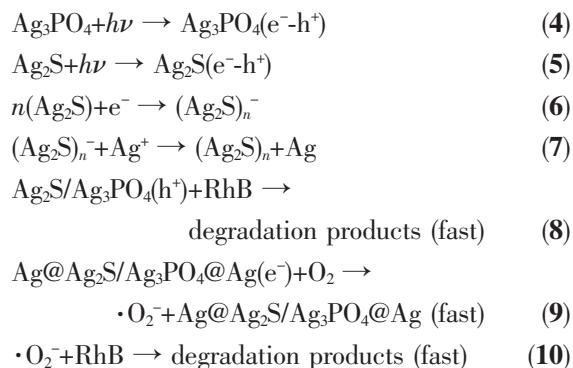


图 8 $\text{Ag}@\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}_3\text{PO}_4@\text{Ag}$ 光催化机理示意图

Fig.8 Possible reaction mechanism over $\text{Ag}@\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}_3\text{PO}_4@\text{Ag}$ photocatalyst under visible light irradiation



3 结 论

用电化学方法制备了 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 复合薄膜, 在最佳工艺条件下组成薄膜的粒子呈大小均匀的球状颗粒, 平均粒径在 25 nm 左右。该复合薄膜具有优异的光催化性能, 光降解罗丹明 B 60 min, 降解率可达 88.7%, 且其光催化稳定性良好, 在保持光催化效率不变的前提下可连续使用 6 次。探索并提出了 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 复合薄膜光催化降解罗丹明 B 的机理。

参考文献:

- [1] Hoffmann M R, Martin S T, Choi W Y, et al. *Chem. Rev.*, **1995**, *95*(1):69-96
- [2] Szabo-Bardos E, Zsilak Z, Horvath O. *Prog. Colloid Polym. Sci.*, **2008**, *135*:21-28
- [3] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, et al. *Science*, **2001**, *293*: 269-271
- [4] Addamo M, Augugliaro V, Garc E, et al. *Catal. Today*, **2005**, *107/108*:612-618
- [5] JIN Chao(金超), QIN Yao(秦瑶), YANG Jin-Hu(杨金虎). *Prog. Chem.(化学进展)*, **2014**, *26*(2/3):225-233
- [6] YAN Xue-Hua(严学华), GAO Qing-Xia(高庆侠), YANG Xiao-Fei(杨小飞), et al. *J. Chin. Ceram. Soc.(硅酸盐学报)*, **2013**, *10*(41):1354-1365
- [7] Martin D J, Liu G G, Moniz S J A, et al. *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, *44*(50):7808-7828
- [8] Zhang L L, Zhang H C, Liu Y, et al. *New J. Chem.*, **2012**, *36*(8):1541-1544
- [9] Shen K, Gondal M A, Siddique R G, et al. *Chin. J. Catal.*, **2014**, *35*(1):78-84
- [10] Yi Z G, Ye J H, Kikugawa N, et al. *Nat. Mater.*, **2010**, *9*(7): 559-564
- [11] Bi Y P, Hu H Y, Ye J H, et al. *Chem. Commun.*, **2012**, *48*(31):3748-3750
- [12] Bi Y P, Ouyang S, Ye J H, et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2011**, *13*(21):10071-10075
- [13] ZHU Sui-Yi(朱遂一), XU Dong-Fang(徐东方), FANG Shuai (方帅), et al. *Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)*, **2014**, *35*(6):1286-1292
- [14] Cao J, Luo B D, Lin H L, et al. *J. Hazard. Mater.*, **2012**, *4*(217/218):107-115
- [15] Ma P Y, Yu H J, Yu Y, et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2016**, *18*(5):3638-3643
- [16] LI Ai-Chang(李爱昌), ZHAO Di(赵娣), LIU Pan-Pan(刘盼盼), et al. *Chinese J. Nonferrous Met.(中国有色金属学报)*, **2015**, *25*(8):2196-2204
- [17] ZHAO Kai-Yuan(赵凯元), WANG Qing(王清). *Phys. Test. Chem. Anal. Part B: Chem. Anal.(理化检验:化学分册)*, **2007**, *43*(1):45-50
- [18] LI Ai-Chang(李爱昌), ZHU Ning-Ning(朱拧拧), LI Jing-Hong(李京红), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(无机化学学报)*, **2015**, *31*(4):681-688
- [19] Jiang D L, Chen L L, Xie J M, et al. *Dalton Trans.*, **2014**, *43*:4878-4885
- [20] 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
- [21] Tang J T, Gong W, Cai T J, et al. *RSC Adv.*, **2013**, *3*(8): 2543-2547