

Ag@AgI/Ni 薄膜的制备及其模拟太阳光催化性能

李爱昌* 李桂花 冀晓燕 翟天华

(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 Ag@AgI/Ni 表面等离子体薄膜催化剂, 使用扫描电镜(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、晶体结构、光谱特性以及能带结构进行分析表征, 在模拟太阳光照射下, 把罗丹明 B 作为模拟污染物对薄膜的光催化活性与稳定性进行评价, 采用向反应体系中加入活性物种捕获剂的方法对薄膜光催化机理进行探究。结果表明: 最佳工艺下制备的 Ag@AgI/Ni 薄膜表面是由附着少量 Ag 粒子的 AgI 纳米晶构成。薄膜具有显著的表面等离子共振作用、优异的光催化活性和突出的光催化稳定性。光催化反应 60 min, 薄膜对罗丹明 B 的降解率(81.1%)是 AgI/Ni 薄膜的 1.35 倍, 是 TiO₂(P25)/ITO 薄膜的 1.61 倍。在薄膜光催化活性基本保持不变的前提下可循环使用 5 次。薄膜表面纳米 Ag 的等离子共振对光阴极反应的活化是光催化性能提高的重要原因。提出了薄膜光催化降解罗丹明 B 的反应机理。

关键词: Ag@AgI/Ni 薄膜; 表面等离子体共振; 光催化; 罗丹明 B; 反应机理

中图分类号: O611; O643 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4861(2017)12-2247-08

DOI: 10.11862/CJIC.2017.277

Ag@AgI/Ni Thin Films: Preparation and Photocatalytic Properties under Simulated Solar Irradiation

LI Ai-Chang* LI Gui-Hua JI Xiao-Yan ZHAI Tian-Hua

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

Abstract: Ag@AgI/Ni thin films plasmonic photocatalyst 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 under the simulated solar irradiation. Using a method of adding active species scavenger to the solution, mechanism of photocatalytic degradation of the films was explored. The Ag@AgI/Ni thin films prepared under the optimized preparation conditions are composed of AgI micron-sized particles coated with Ag nanocrystals, which have a significant surface plasmon resonance (SPR) effect. The thin film exhibits a maximum photocatalytic activity and a superior photocatalytic stability to decompose RhB. The photodegradation rate of the Ag@AgI/Ni thin films under the simulated solar irradiation 60 min (*i.e.*, 81.1%) is 1.35 times greater than that of AgI/Ni thin film, and 1.61 times greater than that of P25TiO₂/ITO thin film. The photocatalytic activity almost keeps unchanged after five recycled experiments. The improvement in photocatalytic activity for Ag@AgI/Ni thin film can be mainly attributed to the activation of nano Ag particles on the film for photocathode reaction with a significant SPR effects. In addition, the photodegradation mechanism of the films for RhB under the simulated solar irradiation was also discussed.

Keywords: Ag@AgI/Ni thin film; surface plasmon resonance; photocatalysis; rhodamine B; reaction mechanism

收稿日期: 2017-06-17。收修改稿日期: 2017-08-28。

河北省高等学校科学研究项目(No.QN2015140)和廊坊师范学院重点科学项目(No.LSLZ201501)资助。

*通信联系人。E-mail:aichangli@hotmail.com

0 引言

半导体光催化氧化技术作为污水处理的一种重要手段引起了研究者广泛的关注^[1-3]。该类方法利用太阳能作为反应驱动力，在常温常压下即可进行，具有成本低、高效、不产生二次污染等优点，在解决环境污染方面有广阔的应用前景。当前光催化实用的瓶颈依然是催化剂的光谱吸收范围窄以及光生载流子复合率高^[4]。如何研发新型、高效的可见光催化剂，提高对太阳光的利用率成为光催化领域亟需解决的关键问题。当前，对可见光驱动的新型光催化剂的研制主要集中在两个方面。一是对 TiO₂ 光催化剂进行修饰改性^[5-7]，以使在可见光下能有效工作，例如金属和非金属离子掺杂、有机染料光敏化、半导体复合等。另一方面，则是设计研发具有全新组成的窄带隙光催化材料^[8-11]。

最近，具有表面等离子体共振效应的光催化剂用于污染物降解引起了人们极大的研究兴趣。这种催化剂通过贵金属纳米粒子和可见光的相互作用在金属粒子表面产生等离子体共振现象，从而表现为催化剂对于可见光的强烈吸收。催化剂的吸光光谱与贵金属粒子的形貌、尺寸等因素有关，通过控制制备条件可以扩展催化剂的吸光范围和强度分布^[12]，从而提高光催化活性。当前 Ag@AgX(X=Cl, Br, I) 是人们关注最多的光催化剂体系^[13]。

Wang 等^[14-15] 使用离子交换法和光致还原法，以 HCl(或 HBr) 和 AgMoO₄ 为原料，研制了具有等离子体共振效应的 Ag@AgX(X=Cl, Br) 催化剂，验证了该催化剂具有较高的可见光活性和稳定性。Hu 等^[16] 通过共沉淀法和光致还原法制备了表面等离子体光催化剂 Ag@AgI/Al₂O₃，该催化剂在可见光区有强烈的吸收，表现出高效的光催化活性和稳定性。此后，人们制备了不同形状的 Ag@AgX 光催化材料^[17-20]，并对其光催化性能进行了较深入的研究。

目前对 Ag@AgX 的研究、特别是 Ag@AgI 的研究还处于粉末催化剂的制备方法和光催化性质探索的初步阶段。就制备方法和所制催化剂类型来说，多数研究者用离子交换法、沉淀法或溶剂法制备该粉末催化剂，用电化学方法制备薄膜负载型催化剂鲜见报道。此外，对此材料的光催化机制尚未取得一致的认识^[13]。制备薄膜光催化剂是一个很有意义的工作，它不仅可以解决催化剂使用后与水分离和回收再利用的问题，而且将催化剂沉积在导电

材料上形成光电极，可以实现对水中污染物更高效的光电催化降解。本工作以金属 Ni 为基底，首次用电化学方法制备了 Ag@AgI/Ni 薄膜，以卤钨灯为模拟太阳光源研究薄膜的光催化降解性能，并探索可能的光催化机理。

1 实验部分

1.1 Ag@AgI/Ni 薄膜的制备

实验所用主要化学试剂为 NH₄I (纯度 99.0%)、AgNO₃(纯度 99.8%)、KCl(纯度 99.5%)、海因(C₃H₄N₂O₂，纯度 98.0%)，均为分析纯。

Ag@AgI/Ni 薄膜的制备有三步构成。第一步按本研究组以前报道方法在最佳工艺条件下^[21]电沉积制备 Ag/Ni 薄膜。第二步将 Ag/Ni 薄膜(1.0 cm×2.0 cm)转化生成 AgI/Ni 薄膜。具体工艺为：以所制 Ag/Ni 薄膜为阳极，不锈钢片(3.0 cm×4.0 cm)为阴极，NH₄I 水溶液为电解液在室温(25 °C)下进行恒电流电解沉积。NH₄I 水溶液的浓度为 0.3~0.8 mol·L⁻¹；pH 值为 6.0~10.0；电解电流密度为 1.0~3.0 mA·cm⁻²；沉积时间为 12~18 min。制备的 AgI/Ni 薄膜在 90 °C 处理 1 h。第三步用光化学还原法将 AgI/Ni 薄膜变为 Ag@AgI/Ni 薄膜。具体步骤是：将上述 AgI/Ni 薄膜在 pH=9.5、浓度为 0.16 g·L⁻¹(AgNO₃ 含量)的银氨溶液中浸泡 30 min，取出浸入蒸馏水中片刻，然后在 100 °C 下干燥 30 min。最后用 150 W 卤钨灯光照(薄膜距光源 16 cm)一定时间制得 Ag@AgI/Ni 薄膜。

本工作所得最佳制备工艺为：NH₄I 溶液的浓度为 0.5 mol·L⁻¹，pH 值为 8.0，阳极电流密度为 2.0 mA·cm⁻²，电解沉积时间为 17 min，光化学还原时间为 10 min。

1.2 参考薄膜的制备

制备多孔 TiO₂(P25)/ITO 和 AgI/Ni 两种参考薄膜。TiO₂(P25)/ITO 薄膜按文献^[21]制备，AgI/Ni 薄膜的制备在黑暗条件下进行，其它工艺条件与上述 1.1 节所述前两步的最佳工艺相同。

1.3 薄膜表征

用日本日立 SU8000 型场发射扫描电镜(SEM) 观察薄膜的表面形貌(电压 5 kV)，用美国热电 NS7 型能谱仪(EDS) 测定薄膜表面的组成。用日本理学产 2500 型(SDD)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 °C)下,在带封盖的硬质玻璃管式反应器(内径 2 cm、长 7 cm)中注入浓度为 1.0 mg·L⁻¹、pH=7 的罗丹明 B 溶液 10 mL, 将一片尺寸为 1.0 cm×2.0 cm 的 Ag@AgI/Ni 薄膜(或同尺寸的参考薄膜)浸入溶液中并使其处于垂直状态。以 150 W 卤钨灯为模拟太阳光源($\lambda=250\sim3200$ nm), 薄膜与光源距离为 16.0 cm, 氧气流量为 50 mL·min⁻¹。在暗态和通氧条件下使薄膜吸附 30 min, 然后启动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($\lambda=552$ nm)测定罗丹明 B(RhB)的吸光度, 并由此计算 RhB 的降解率。

2 结果与讨论

2.1 薄膜的 SEM 和 EDS 表征

图 1(a)和图 1(b)分别是在最佳工艺和暗态下制

备的 Ag@AgI/Ni 薄膜和 AgI/Ni 薄膜的扫描电镜照片(SEM)。由图可见, 两薄膜形貌相近, 均由大小不等的不规则长块状颗粒构成, 多数颗粒尺度在 1~3 μm。对比两图, 清晰可见在 Ag@AgI/Ni 薄膜表面分布着众多的微小颗粒, 而 AgI/Ni 薄膜表面未见明显的微粒分布。图 1(c)为图 1(a)右下角标记部分的放大图, 由图可知这些小颗粒尺寸为 10~70 nm, 且多数颗粒小于 40 nm。

显然, 这些小颗粒是 Ag 纳米颗粒, 是吸附 Ag⁺的 AgI/Ni 薄膜在光照下(薄膜制备的第三步)发生光化学反应的产物。

图 1(d)是上述 Ag@AgI/Ni 薄膜的能量色散谱图(EDS)。由图可见, 薄膜含有 Ag、I 两种元素, 物质的量分数分别为 52.8% 和 47.2%, 由制备方法可知纳米 Ag 主要来源于吸附于薄膜表面的银氨配离子, 因而这个 Ag 的物质的量稍大于 I 的测定结果是合理的。

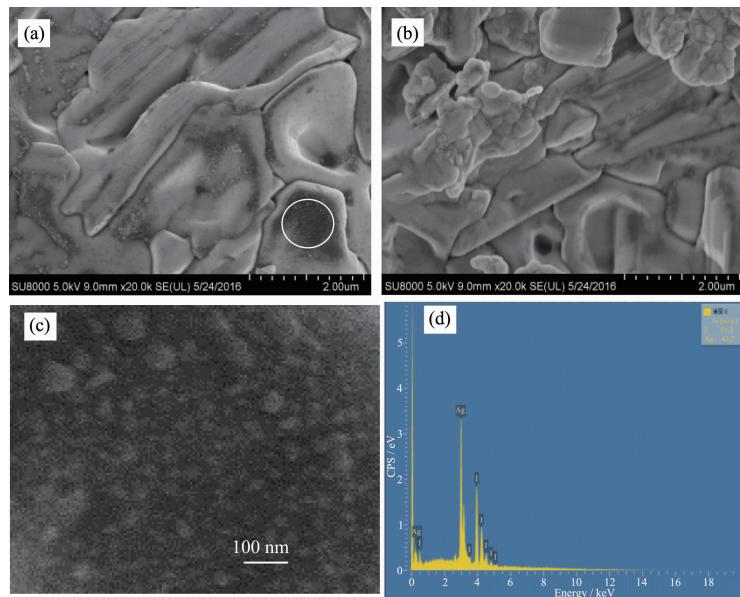


图 1 Ag@AgI/Ni 和 AgI/Ni 薄膜的扫描电镜照片和能量色散谱图

Fig.1 SEM photographs of Ag@AgI/Ni thin film (a, c) and AgI/Ni thin film (b) and EDS of Ag@AgI/Ni thin film (d)

2.2 薄膜的 XRD 测定

图 2 是最佳工艺条件下所制 Ag@AgI/Ni 薄膜的 XRD 图。由图中衍射峰位可以确定薄膜由 AgI 和单质 Ag 构成。AgI 有 β (六方)和 γ (立方)2 个晶相, 分别与 PDF No.09-0374 和 PDF No.09-0399 对应。图中 $2\theta=38.10^\circ$ 和 44.20° 2 个衍射峰分别对应于单质 Ag(PDF No.65-2781)的(111)面和(200)面。图中只出现了 2 个较弱的 Ag 衍射峰, 说明薄膜表面 Ag 含量较低。用 Scherrer 公式^[22]依图 2 中最强衍射峰计

算 AgI 的平均晶粒尺寸为 11.7 nm。由此可知最佳工艺下制备的薄膜是由纳米 Ag 粒子和纳米晶 AgI 构成的复合薄膜。

2.3 薄膜的 DRS 分析

最佳工艺下所制 Ag@AgI/Ni 薄膜的紫外-可见漫反射光谱(DRS)如图 3 所示。由图 3 可见, 薄膜不仅在紫外光区有强烈吸收, 在可见光区也吸收显著, 并且在 510 nm 左右形成吸收峰。此吸收峰位与 Wang^[23]制备的 Ag@AgBr 表面等离子体催化剂相

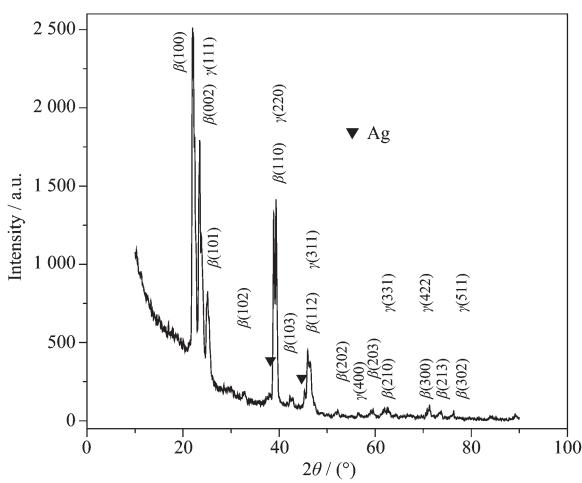


图 2 Ag@AgI/Ni 薄膜的 XRD 图

Fig.2 XRD pattern of Ag@AgI/Ni thin film

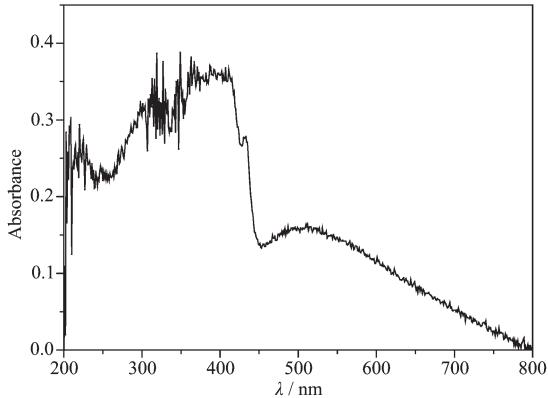


图 3 Ag@AgI/Ni 薄膜的紫外-可见漫反射光谱

Fig.3 UV-Vis diffuse reflectance spectrum of Ag@AgI/Ni thin film

近。AgI 是直接跃迁半导体^[19], 带隙能可由 DRS 数据以 $(\alpha h\nu)^2$ 对 $h\nu$ 作图得到。如图 4 所示, 所制 AgI 的带隙能为 2.90 eV, 该值略小于 β 相 AgI 带隙能 (2.94 eV), 略大于 γ 相 AgI 的带隙能 (2.82 eV)^[19]。根据有效介质理论, 混合相的带隙能可用下面的经验式表示^[24]:

$$E_g = x E_\gamma + (1-x) E_\beta \quad (1)$$

上式中, x 表示纯 γ 相 AgI 在混合相中所占的物质的量分数, E_γ 和 E_β 分别表示纯 γ 相和纯 β 的带隙能。由(1)式可计算出所制薄膜 γ 相的含量为 1/3, β 相的含量为 2/3。

此外, 上述薄膜的带隙能 2.90 eV 所对应的吸收带边为 428 nm, 显然, 在 428~800 nm 范围的光吸收是沉积在 AgI 表面上的纳米 Ag 引起的。大量研究表明^[25-26], 贵金属 Ag、Au 和非贵金属 Cu 纳米粒

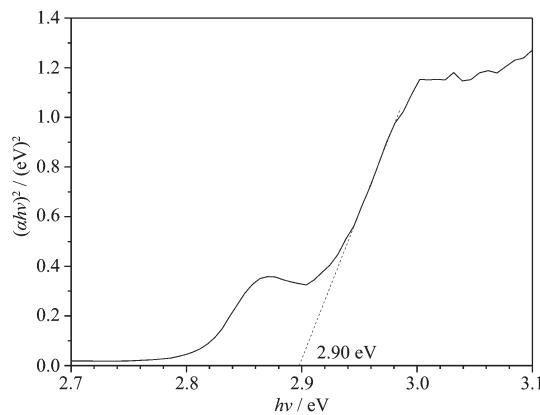


图 4 Ag@AgI/Ni 薄膜的带隙能

Fig.4 Plot of $(\alpha h\nu)^2$ versus energy ($h\nu$) for the band gap energy of Ag@AgI/Ni thin film

子在可见光辐射下能够表现出表面等离子共振效应(SPR)。即当入射光的频率与纳米等离子体振荡的固有频率相等时产生耦合共振, 此时金属纳米粒子在宏观上表现为对入射光波的有效吸收。共振频率、共振吸收峰位和强度以及峰数量不仅与金属的性质有关, 还随纳米金属粒子的大小和形状不同而不同^[27]。由于在 AgI 薄膜表面分散着大小不等和形状各异的纳米粒子, 因而表现为波段范围较宽的可见光吸收。

2.4 光沉积时间对薄膜光催化活性的影响

首先按照上述 1.1 节所述的最佳工艺(浓度为 0.5 mol·L⁻¹、pH 值为 8.0 的 NH₄I 溶液, 阳极电流密度为 2.0 mA·cm⁻², 电解沉积时间为 17 min)制备吸附 Ag⁺ 的 AgI/Ni 薄膜, 然后改变光照时间制备

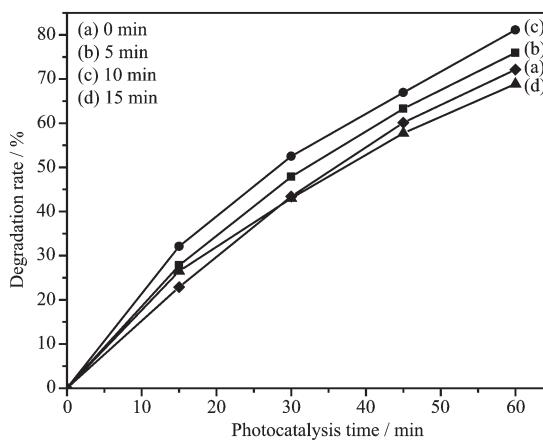


图 5 光化学沉积时间对 Ag@AgI/Ni 薄膜光催化活性的影响

Fig.5 Effect of photochemical deposition time on photocatalytic activity of Ag@AgI/Ni thin film

Ag@AgI/Ni 薄膜, 探索不同光化学还原时间对薄膜光催化活性的影响, 结果如图 5 所示。由图可知, 光沉积时间对薄膜光催化 RhB 的活性有明显影响。薄膜的催化降解活性先随沉积时间的增长而增大, 而后又随沉积时间的增长而减小, 在光沉积时间为 10 min 时薄膜光催化活性最大, 此时薄膜光催化 RhB 的降解率(81.1%)是未进行光沉积薄膜降解率(72.1%)的 1.12 倍(见图中 a 线和 c 线)。在光还原过程中, 随着沉积时间的增长, Ag⁺离子还原生成单质 Ag 的数量增多, 这将引起 Ag 粒径的增大和形貌的变化, 由 2.3 节的讨论可知, 这势必影响金属 Ag 的等离子体共振效应, 从而导致 Ag@AgI/Ni 薄膜光催化活性发生变化。

2.5 不同薄膜光催化活性的比较

图 6 是最佳工艺条件下制备的 Ag@AgI/Ni 薄膜和参考薄膜(AgI/Ni 和多孔 TiO₂(P25)/ITO 薄膜)光催化 RhB 的降解率随反应时间的变化曲线。为了消除非光催化因素的影响, 同时做了空白实验(无薄膜光照)和暗态实验(有薄膜不光照)。由图 6 可知, 暗态实验曲线(e)接近一条水平线, 30~60 min 罗丹明 B 脱色率的变化在 2% 左右, 这说明光催化反应前薄膜对 RhB 的吸附接近平衡, 并且薄膜与被降解物没有化学或其它相互作用。空白实验 60 min 的降解率为 10.2%, 说明在光催化条件下 RhB 有弱的光解作用。由图 6 可见, 光催化 60 min, Ag@AgI/Ni 薄膜对 RhB 的降解率为 81.1%, 是相同反应条件下 AgI/Ni 薄膜降解率(59.9%)的 1.35 倍。这个结果说明, Ag@AgI/Ni 薄膜上纳米 Ag 的表面等离子体共振效应对光催化活性的提高有显著的作用。由图还看

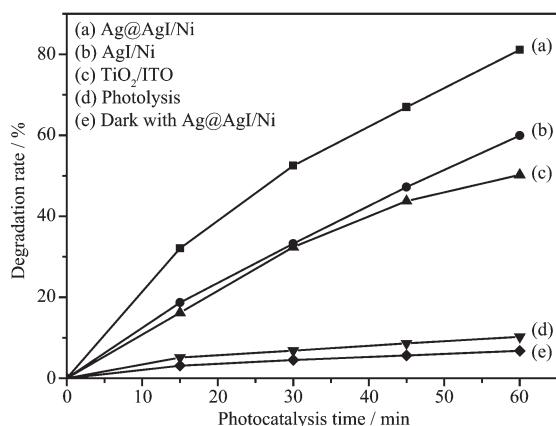


图 6 不同薄膜对罗丹明 B 降解率的影响

Fig.6 Effect of different thin films on Rhodamine B degradation rate

到, TiO₂(P25)/ITO 多孔薄膜光催化 60 min 的降解率为 50.4%, 即 Ag@AgI/Ni 薄膜的光催化活性是 TiO₂(P25)/ITO 薄膜的 1.61 倍。说明 Ag@AgI/Ni 薄膜具有优异的光催化活性。

2.6 薄膜光催化稳定性

为了考察最佳工艺下所制 Ag@AgI/Ni 薄膜的催化稳定性, 进行光催化循环实验。循环周期为 60 min, 一个循环完成后将薄膜放入新配制的初始浓度为 1 mg·L⁻¹、pH=7 的 RhB 溶液中, 进行下一个循环, 随后依次进行其它循环。循环实验结果如图 7 所示。由图可见, 薄膜在 1~5 次循环中光催化活性基本保持不变, 对应的终结降解率分别为 80.5%、76.1%、76.8%、81.2%、74.4%, 变化率小于 7%, 表明 Ag@AgI/Ni 薄膜具有良好的稳定性。

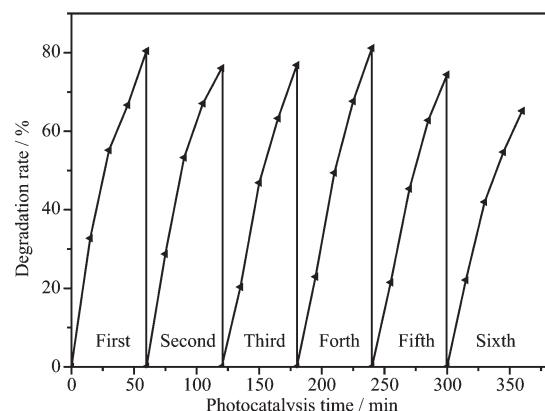


图 7 Ag@AgI/Ni 薄膜光催化循环实验曲线

Fig.7 Cycling curves of Ag@AgI/Ni thin film for the photocatalytic degradation of RhB

2.7 薄膜光催化反应机理

为探索 Ag@AgI/Ni 薄膜光催化降解罗丹明 B 的反应机制, 将不同活性物种捕获剂注入反应体系中, 以确定反应过程中生成的活性物种及其对光催化反应的影响。实验中以对苯醌作为超氧负离子自由基($\cdot O_2^-$)捕获剂, EDTA 和叔丁醇分别作为空穴(h^+)捕获剂和羟基自由基($\cdot OH$)捕获剂, 每种捕获剂在反应体系中的初始浓度与罗丹明 B 的初始浓度之比均为 100:1, 其它光催化条件与 1.4 节相同。捕获剂对光催化过程的影响如图 8 所示。由图可见, 加入 $\cdot O_2^-$ 捕获剂使 RhB 的降解率大幅度降低(d 线), 与不加任何捕获剂的曲线(b)相比, 光催化 60 min 的降解率由 81.1% 降为 19.4%, 表明 $\cdot O_2^-$ 是光催化罗丹明 B 的主要活性物种。向溶液中加入 $\cdot OH$ 捕获剂的实验结果如图 8 曲线(c)所示, 与不加捕获剂的曲线

(b)相对照,两曲线十分接近,说明·OH不是光催化降解RhB的主要活性物种。加入h⁺捕获剂对催化降解反应的影响如图中曲线(a)所示,与不加捕获剂的曲线(b)相对比,RhB的降解率略有增加。这否定了h⁺是光催化反应的主要活性物种。降解率小幅增加是由于h⁺的捕获加速了光生电荷的分离从而使光生电子生成速率增大引起的。总之,对于Ag@AgI/Ni薄膜光催化RhB反应体系,·O₂⁻是主要氧化活性物种,·OH和h⁺不是主要活性成份。

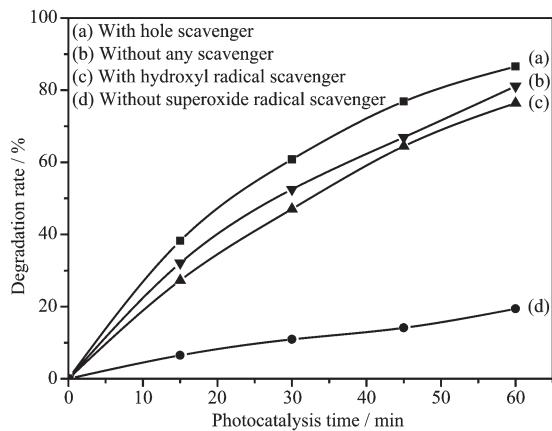
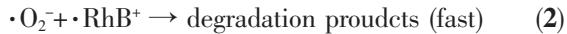


图8 不同捕获剂对Ag@AgI/Ni薄膜光催化活性的影响

Fig.8 Effect of different scavengers on the photocatalytic activity of Ag@AgI/Ni thin film

文献^[28]和我们以前的工作^[29-31]都表明,光催化罗丹明B反应体系中,罗丹明B正离子自由基(·RhB⁺)与超氧负离子自由基(·O₂⁻)的反应是较快速的反应,而罗丹明B(RhB)与·O₂⁻是慢反应。分别用下式(2)和(3)表示。



根据化学反应动力学,若光催化体系中·RhB⁺和氧化物种·O₂⁻浓度都相对较高,则降解反应(2)快速进行,表现为·O₂⁻是反应的主要活性氧化物种。反之,若·RhB⁺或者·O₂⁻两者的任意一个浓度相对很低,则使反应(2)的速率很小,从而表现出·O₂⁻不是反应的主要活性物种。

半导体导带底和价带顶能级可用下面的经验公式^[32]计算:

$$E_{\text{CB}} = \chi - E_e - 1/2E_g \quad (4)$$

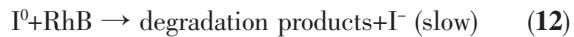
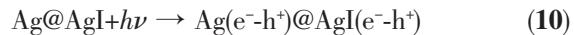
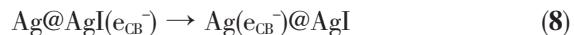
$$E_{\text{VB}} = E_{\text{CB}} + E_g \quad (5)$$

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(Fimi能级)的能量,其值为4.5 eV(vs Vacuum)。对于AgI,χ为5.334 eV^[32],由上述2.3节可知所制Ag@AgI/Ni薄膜的E_g=2.90 eV,分别代入(4)式和(5)式得E_{CB}=-0.62 eV,E_{VB}=2.28 eV,即Ag@AgI/Ni薄膜的导带底和价带顶分别高于和低于标准氢电极Fimi能级0.62和2.28 eV。RhB的激发态电极电势φ(·RhB^{+/RhB})=-0.96 V(vs NHE)^[28],所对应的能级高于标准氢电极的Fimi能级0.96 eV,因此,从热力学意义上,被可见光激发出的RhB^{*}容易向AgI的导带注入电子而生成·RhB⁺。由于薄膜表面上纳米Ag的Feimi能级小于AgI,因而宏观上表现为光生电子由AgI的导带通过界面肖特基势垒转移至Ag粒子中^[33],同时AgI的极化场使Ag中的电子向远离Ag/AgI界面的表面迁移,并与溶解O₂作用生成·O₂⁻(e⁻+O₂→·O₂⁻),而纳米Ag中的正电荷(h⁺)分布在Ag/AgI界面附近^[34]。由于Ag粒子的SPR作用,使光电子与溶解O₂的反应在纳米Ag表面快速进行,因此·O₂⁻有较高浓度。又因为此反应减少了AgI导带电子的密度,遂使RhB^{*}解离生成·RhB⁺的速率增大,从而·RhB⁺也有较高的浓度,故表现为·O₂⁻是主要的活性物种。

文献^[14,35]分析了Ag@AgX(X=Br,Cl)粉末的可见光催化反应机理,认为在可见光辐照下Ag@AgX表面上的纳米Ag产生SPR效应,位于Ag/AgX界面附近的h⁺向AgX迁移(电子向表面迁移,并与溶解O₂反应生成·O₂⁻),并与晶体中X⁻生成X⁰,X⁰与有机污染物作用被降解。对于Ag@AgI/Ni薄膜,由于I⁻的电子亲和能小于Cl⁻和Br⁻,故h⁺与I⁻更容易反应生成I⁰。然而由于I⁰氧化能力远小于Cl⁰和Br⁰,遂使污染物降解率极低,因而表现为h⁺不是光催化反应的主要活性物种。此种h⁺的作用机制与Wang^[36]一致。

基于以上实验测定和理论分析,提出如下的Ag@AgI/Ni薄膜光催化反应机理。





上述(6)式表示罗丹明 B 被可见光激发,(7)式表示激发态的罗丹明 B 将电子注入 AgI 的导带而发生电离,(8)式表示电子由 AgI 的导带转移至发生 SPR 效应的纳米 Ag 中。(9)式表明电子在纳米 Ag 的表面与溶解 O₂ 作用生成超氧负离子自由基·O₂⁻。(10)式意在说明在模拟太阳光照射下,可见光使纳米 Ag 产生 SPR 效应,少量的紫外光可使 AgI 激发生成数量相对较少的光生电子-空穴对。(11)式表示空穴由纳米 Ag 进入 AgI 晶体中并使 I⁻氧化为 I⁰。为了便于理解,将上述反应机理示意于图 9。

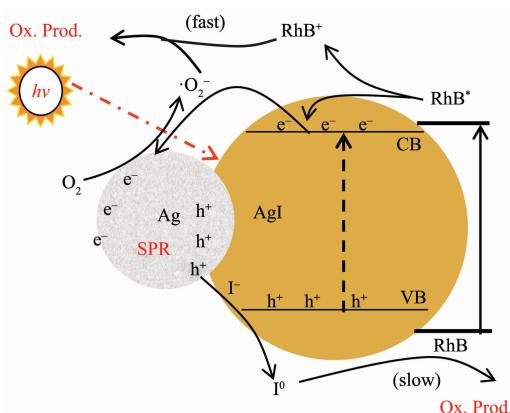


图 9 Ag@AgI/Ni 薄膜光催化反应机理示意图

Fig.9 Reaction mechanism over Ag@AgI/Ni photocatalyst under simulated solar irradiation

此外,由上述机理容易解释 Ag@AgI/Ni 薄膜的稳定性。如上所述,由于纳米 Ag 的 SPR 效应,导致(9)式快速进行,结果使得 AgI 导带电子密度有效降低,从而使 Ag⁺与电子结合生成单质 Ag 的反应速率得到抑制,提高了薄膜的光催化稳定性。

3 结 论

用电化学方法制备了 Ag@AgI/Ni 薄膜等离子体光催化剂。该催化剂由表面附着纳米 Ag 的纳米晶 AgI 构成。在模拟太阳光辐照下,最佳工艺下所制薄膜具有优异的光催化降解性能和良好的催化稳定性。光催化 60 min, 罗丹明 B 的降解率是 AgI/Ni 薄膜的 1.35 倍, 是 TiO₂(P25)/ITO 薄膜的 1.61 倍。在催化活性基本不变的条件下可循环使用 5 次。同时,探索并提出了 Ag@AgI/Ni 薄膜光催化罗丹明 B 的反应历程。薄膜的光催化活性主要来源于导带光阴极,是由薄膜表面纳米 Ag 的表面等离子体共振引起的。

参考文献:

- [1] Zhou Y, Krumeich F, Heel A, et al. *Dalton Trans.*, **2010**, *39*: 6043-6048
- [2] Jack R S, Ayoko G A, Adebajo M O, et al. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, **2015**, *22*: 7439-7449
- [3] HU Teng(胡腾), YE Long-Qiang(叶龙强), LI Wen-Ling(李文玲), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2014**, *30*(8): 1778-1782
- [4] Yin L F, Shen Z Y, Niu J F, et al. *Environ. Sci. Technol.*, **2010**, *44*: 9117-9122
- [5] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, et al. *Science*, **2001**, *293*: 269-271
- [6] Yu H G, Irie H, Hashimoto K. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*: 6898-6899
- [7] Liu G, Yu J C, Lu G Q, et al. *Chem. Commun.*, **2011**, *47*: 6763-6783
- [8] Wang P, Huang B, Dai Y, et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2012**, *14*(28): 9813-9825
- [9] Zheng Y, Lin L H, Wang B, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, *54*: 12868-12884
- [10] Wang Z, Liu Y, Huang B, et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2014**, *16*: 2758-2774
- [11] Lou Z, Wang Z, Huang B, et al. *ChemCatChem*, **2014**, *6*(9): 2456-2476
- [12] Callegari A, Tonti D, Chergui M. *Nano Lett.*, **2003**, *3*(11): 1565-1568
- [13] ZHU Ming-Shan(朱明山), CHEN Peng-Lei(陈鹏磊), LIU Ming-Hua(刘明华). *Prog. Chem.*(化学进展), **2013**, *25*(2/3): 210-220
- [14] Wang P, Huang B B, Zhang X, et al. *Chem.-Eur. J.*, **2009**, *15*(8): 1821-1824
- [15] Wang P, Huang B B, Lou Z Z, et al. *Chem.-Eur. J.*, **2010**, *16*(2): 538-544
- [16] Hu C, Peng T W, Hu X X, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*(2): 857-862
- [17] Zhu M S, Chen P L, Liu M H. *ACS Nano*, **2011**, *5*(6): 4529-4536
- [18] AN Wei-Jia(安伟佳), LIU Li(刘利), LI Xin-Lei(李忻檑), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2015**, *31*(2): 329-337
- [19] Kumar S. *J. Mater. Sci.-Mater. Electron.*, **2011**, *22*: 244-247
- [20] An C H, Wang J Z, Liu J X, et al. *RSC Adv.*, **2014**, *4*: 2409-2413
- [21] LI Ai-Chang(李爱昌), ZHU Ning-Ning(朱柠柠), LI Jing-Hong(李京红), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2015**, *31*(4): 681-688

- [22]FAN Xong(范雄). *Metal X-ray Diffractometry*(金属X射线衍射学). Beijing: China Mechine Press, 1996:45
- [23]Wang D, Duan Y, Luo Q, et al. *Desalination*, 2011, 270:174-180
- [24]Chen G, Zhang X, Wang B, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, 75(1):10-12
- [25]Zhou X, Liu G, Yu J, et al. *J. Mater. Chem.*, 2012, 22:21337-21354
- [26]Rycenga M, Cobley C M, Zeng J, et al. *Chem. Rev.*, 2011, 111:3669-3712
- [27]Linic S, Christopher P, Ingram D B. *Nat. Mater.*, 2011, 10:911-921
- [28]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
- [29]LI Ai-Chang(李爱昌), SONG Min(宋敏), ZHAO Sha-Sha(赵莎莎), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), 2016, 2(9):1543-1551
- [30]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
- [31]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
- [32]Liu Q, Zhou Y, Kou J, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132(41):14385-14387
- [33]ZHOU Li(周丽), DENG Hui-Ping(邓慧萍), ZHANG Wei(张为). *Prog. Chem.*(化学进展), 2015, 27(4):349-360
- [34]An C H, Wang Z J, Liu J X, et al. *ChemSusChem*, 2013, 6(10):1931-937
- [35]Jiang J, Zhang L. *Chem.-Eur. J.*, 2011, 17:3710-3717
- [36]WANG En-Hua(王恩华), LIU Su-Wen(刘素文), LI Tang-Gang(李堂刚), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), 2011, 27(3):537-541