

薄膜表面等离子体光催化剂 Ag@AgBr/CNT/Ni 的制备和性能

李爱昌* 赵 娣 卢艳红 杨晓静 王 瑶 刘建新

(廊坊师范学院化学与材料科学学院, 廊坊 065000)

摘要: 用复合电沉积技术制备了 Ag@AgBr/CNT/Ni 表面等离子体薄膜催化剂, 以扫描电镜(SEM)、X 射线衍射(XRD)、拉曼光谱(Raman Spectra)、X 射线光电子能谱(XPS)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、化学组成和光谱特性进行了表征, 在可见光照射下, 用罗丹明 B(RhB)作为模拟污染物对薄膜的光催化性质和稳定性进行测定, 采用测定薄膜电化学阻抗谱(EIS)和向反应系统中加入活性物种捕获剂的方法对薄膜光催化机制进行探索。结果表明: 最优工艺下制备的 Ag@AgBr/CNT/Ni 薄膜是由少量碳纳米管(CNT)和表面沉积纳米 Ag 粒子的 AgBr 晶体构成的复合薄膜。薄膜具有突出的表面等离子体共振效应、优异的光催化活性和良好的催化稳定性。光催化罗丹明 B 20 min, Ag@AgBr/CNT/Ni 薄膜的降解率是 Ag@AgBr/Ni 薄膜的 1.32 倍, 是 P25 TiO₂/ITO 多孔薄膜的 21.6 倍。在保持光催化性能基本不变的前提下可循环使用 5 次。CNT 的存在使薄膜电荷传导性能和光催化还原溶解氧的性能大幅增加, 是所制薄膜相对于 Ag@AgBr/Ni 薄膜光催化性能提高的主要原因。提出了薄膜光催化罗丹明 B 的反应机理。

关键词: Ag@AgBr/CNT/Ni 薄膜; 表面等离子体共振; 复合电沉积; 光催化; 反应机理

中图分类号: O611; O643; O614.122

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2018)11-2009-10

DOI: 10.11862/CJIC.2018.262

Preparation and Properties of Plasma Photocatalyst Ag@AgBr/CNT/Ni Thin Films

LI Ai-Chang* ZHAO Di LU Yan-Hong YANG Xiao-Jing WANG Yao LIU Jian-Xin

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

Abstract: Ag@AgBr/CNT/Ni thin films were prepared by composite electroplating. The surface morphology, phase structure, chemical composition and optical characteristics of the thin film were characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), Raman spectrum, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) 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 visible light. By measuring the electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and adding active species trapping agents to the reaction system, the mechanism of photocatalytic degradation of the film was explored. The results show that the Ag@AgBr/CNT/Ni thin film prepared under the optimized conditions is composed of a small amount of carbon nanotubes (CNT) and AgBr crystals coated with nano-Ag particles, 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 (92.7%) of the Ag@AgBr/CNT/Ni thin film under visible light irradiation 20 min is 1.32 times greater than that of Ag@AgBr/Ni thin film, and 21.6 times greater than that of P25 TiO₂/ITO thin film. The photocatalytic activity kept mostly unchanged after five recycled experiments. The existence of CNT greatly increases the charge conductivity and the photocatalytic reduction property for dissolved oxygen of the Ag@AgBr/CNT/Ni thin film, which is the main reason for the improvement of the photocatalytic properties of the

收稿日期: 2018-07-31。收修改稿日期: 2018-09-14。

国家自然科学基金(No.51502125)和河北省自然科学基金(No.E2016408035)资助项目。

*通信联系人。E-mail: aichangli@hotmail.com

film. In addition, the photocatalytic reaction mechanism of the film for RhB under visible light irradiation was also discussed.

Keywords: Ag@AgBr/CNT/Ni thin film; surface plasmon resonance; composite electroplating; photocatalysis; reaction mechanism

0 引言

光催化技术用于环境污染治理已引起研究者广泛的关注^[1-4]。研制高效、稳定的可见光催化剂成为该技术的核心问题。可见光催化剂的研制通常有 2 种方法。一种是对 TiO₂ 进行修饰改性^[5-7],另一种是开发新型可见光催化剂,如铋系催化剂^[8-9]、银系催化剂^[10-11]和无金属的 C₃N₄^[12]等。

最近,在新型可见光催化剂体系中,表面等离子体光催化剂用于降解污染物的研究引起了人们极大兴趣。表面等离子体是指沿着贵金属表面传播的电子疏密波,当入射光频率和等离子体振荡频率相等时,就会形成表面等离子体共振(SPR),宏观上表现为金属粒子对光波的强烈吸收。表面等离子体光催化剂通常由贵金属纳米粒子沉积在半导体或绝缘体上构成,催化剂的吸收光谱取决于金属粒子的大小和形貌^[13-14],催化活性取决于金属纳米粒子的 SPR 效应以及金属与载体的相互作用^[15]。

Ag@AgX(X=Cl, Br, I)是研究者关注最多的表面等离子体光催化剂体系。例如, Wang 等^[16-17]利用钼酸银和 HCl 或 HBr 之间的离子交换,制备出 AgCl 和 AgBr,随后用光还原法获得了较高活性的等离子体催化剂 Ag@AgX(X=Cl, Br)。Hu 等^[18]通过共沉淀法和光致还原法制备了 Ag@AgI/Al₂O₃ 等离子催化剂,实验表明该催化剂在可见光下具有较高的光催化活性和稳定性。近年来,人们围绕 Ag/AgX 光催化材料的制备、污染物降解等方面开展了大量的研究工作,取得了丰硕成果^[19]。

研究表明,将恰当的物质作为掺杂剂或载体与 Ag@AgX 构成复合催化剂可以明显地提高光催化活性和稳定性。这些掺杂剂或载体可以是无机半导体材料或碳材料,如 TiO₂、WO₃、Bi₂WO₆、石墨烯(rGO)、氧化石墨烯(GO)、碳纳米管(CNT)等^[19-22]。最近,以石墨烯或碳纳米管作为复合物制备表面等离子体催化剂 Ag@AgX/rGO 或 Ag@AgX/CNT 引起了人们较高的兴趣。这主要源于两种碳材料具有化学性质稳定、无毒、比表面积大和优良的电学性能等特点。此外,它们对污染物有良好吸附性能,能够快

速高效地转移光电子,与 Ag@AgX 有较好的光催化协同作用也是备受关注的原因。碳纳米管价格便宜,表面羧基能与 Ag@AgX 中的目标离子或纳米粒子很好的键合而形成性能稳定的复合光催化剂^[23]。因此,相对于 Ag@AgX/rGO, Ag@AgX/CNT 更具有研究价值^[24]。

对于 Ag@AgX/CNT,较多的研究者把少量的 Ag@AgX 分散在大量的 CNT 中形成 CNT 基复合材料^[25],将 CNT 作为少量掺杂剂的 Ag@AgX 基复合体系鲜见报道^[24]。此外,多数研究者用离子交换法、沉淀法和水热法制备 Ag@AgX/CNT 粉末,用复合电沉积方法制备该薄膜光催化剂尚未见报道。而对 Ag@AgX 和 Ag@AgX/CNT 的光催化机理尚未取得一致的认识^[26]。制备薄膜光催化剂对于污水处理是一个很有价值的工作,不仅解决了使用后催化剂与水分分离和回收再利用的问题,而且在导电材料上形成薄膜光电极可实现对污染物更高效的光电催化降解。对膜电极施加不同的偏压,可以改变薄膜催化剂与溶液界面附近活性物种和被降解物的存在形式,有利于对光催化降解机理进行深入的研究。用不同的方法制备催化剂有助于从不同的角度探索该类材料的催化机制。本工作以金属镍为基底,首次用复合电沉积方法制备了含少量 CNT 的 Ag@AgBr/CNT/Ni 薄膜光催化剂,结合电化学技术研究了薄膜可见光催化降解有机污染物的性能和机理。有关薄膜的光电催化性质将另文报道。

1 实验部分

1.1 Ag@AgBr/CNT/Ni 薄膜的制备

实验中所用主要化学试剂 AgNO₃、海因(C₃H₄N₂O₂)、(NH₄)₃PO₄·3H₂O、KCl、KBr,均为分析纯。碳纳米管(CNT)为多壁型,由中国科学院成都有机化学有限公司生产(长度 10~30 μm,外径 10~20 nm,纯度大于 95%)。使用前用混酸(浓 HNO₃ 与浓 H₂SO₄ 的体积比为 1:4)在 140 °C 回流处理 40 min,过滤并将 CNT 用去离子水洗至中性备用。

Ag@AgBr/CNT/Ni 薄膜的制备由 2 步构成。第一步是以 Ni 为基底,在最佳工艺下电沉积 Ag/Ni 薄

膜,具体制备步骤参照本研究组以前的工作^[27]。第二步是以 Ag/Ni 薄膜(1.0 cm×2.0 cm)为阳极,不锈钢片(3.0 cm×4.0 cm)为阴极,以复合电解沉积法制备 Ag@AgBr/CNT/Ni 薄膜。以制备 Ag@AgBr/Ni 薄膜^[28]的最佳条件为基础,对电沉积 Ag@AgBr/CNT/Ni 薄膜主要工艺参数进行了探索。首先配制 NaBr 和 (NH₄)₃PO₄ 的浓度分别为 0.3 mol·L⁻¹ 和 1.0 mol·L⁻¹ 的混合水溶液,然后在混合溶液中加入适量 CNT 经超声振荡形成电解悬浮液。在室温(25 ℃)和自然光下进行恒电流复合电沉积。上述两极之间的距离为 3 cm;电解悬浮液的体积为 80 mL,pH 值为 8.0;阳极电流密度为 1.50~3.25 mA·cm⁻²;电解液中 CNT 的浓度为 0.75~1.75 g·L⁻¹;电沉积时间为 15~21 min。

本工作所得最优制备工艺为:电解悬浮液 CNT 浓度为 1.25 g·L⁻¹,pH 值为 8.0;阳极电流密度为 3.00 mA·cm⁻²;沉积时间为 18 min;后处理温度为在 140 ℃下保温 1 h。最优工艺下制备的 Ag@AgBr/CNT/Ni 薄膜的平均厚度为 330 nm。

1.2 参考薄膜的制备

为了表征所制 Ag@AgBr/CNT/Ni 薄膜的光催化性能,按文献^[27-28]在最佳工艺下制备 Ag@AgBr/Ni 和多孔 P25 TiO₂/ITO 两种参考薄膜。

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。用法国 Horiba JY 公司生产的 HR800 激光共焦拉曼光谱仪测定薄膜的拉曼(Raman)光谱,激发波长 633 nm。薄膜的晶体结构用日本理学 2500 型 X 射线衍射仪(XRD)测定,Cu Kα 辐射(λ=0.154 06 nm),掠角为 1°,扫描范围 10°~90°,工作电压 40 kV,电流 200 mA。X 射线光电子能谱(XPS)用日本 ULVAC-PHI 生产的扫描成像 X 射线光电子能谱仪(PHI Quantera SXM)

测定,单色化 Al 靶,X 射线束斑 200 μm,入射角 45°。紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis DRS)用日立 U-3900 型紫外-可见-近红外分光光度计测定。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)测定薄膜厚度。

1.4 光催化实验

室温(25 ℃)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 3.0 mg·L⁻¹、pH=7.0 的 14 mL 罗丹明 B(RhB)溶液,将一片尺寸为 1.0 cm×2.0 cm 的 Ag@AgBr/CNT/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 卤钨灯为光源,用滤光片(Uvcut420)得到波长大于 420 nm 的可见光,薄膜距离光源 18.5 cm,氧气流量 50 mL·min⁻¹。薄膜在通氧和暗态条件下吸附 30 min,随后开启光源进行光催化实验。每隔一定时间取样,用 722G 型分光光度计在波长为 554 nm 测定 RhB 的吸光度,并依此计算其降解率。

2 结果与讨论

2.1 薄膜的SEM表征

图 1 是最优工艺下所制 Ag@AgBr/CNT/Ni 薄膜的 SEM 照片。由图 1(a)可知,薄膜为大小不等的不规则颗粒构成的多孔薄膜,颗粒尺寸为 1~4 μm,孔径多数在 0.5~2.5 μm 之间;由图 1(b)可见,在大颗粒表面密集分布着直径为 25~100 nm 的小颗粒,这些小颗粒是纳米单质 Ag,是制备过程中自然光作用于 AgBr 的产物。图 1(c)是更高倍率薄膜照片,由图清晰可见薄膜表面分布着粗细不一、长短不同的管状物,管径在 20~35 nm 之间。考虑到本工作用 CNT 外径为 20 nm,故可推断有较多的 CNT 其外表面被 AgBr 所包裹,这有利于防止 CNT 间的直接接触,提高薄膜的光催化性能。

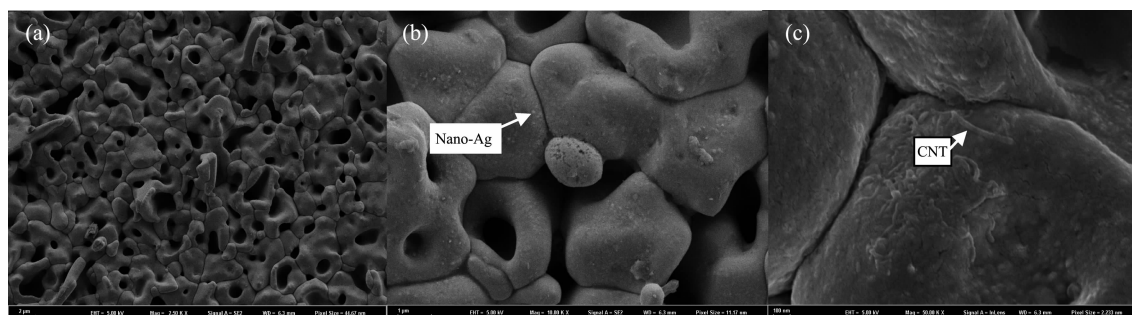


图 1 Ag@AgBr/CNT/Ni 薄膜的扫描电镜照片

Fig.1 SEM images of Ag@AgBr/CNT/Ni thin film

2.2 薄膜的 XRD 分析

图 2 所示为 Ag@AgBr/CNT/Ni (最优工艺条件,下同)和 Ag@AgBr/Ni 两薄膜的 X 射线衍射图。由图可见,两薄膜衍射峰位相同, 2θ 依次为 26.51° 、 30.76° 、 44.20° 、 52.40° 、 54.85° 、 64.40° 、 73.14° 、 81.52° ,与面心立方晶系 AgBr 晶体(PDF No.06-0483)对应。在 Ag@AgBr/CNT/Ni 薄膜的衍射图中未检测到单质 Ag 和 CNT 的衍射峰,这可能是它们的含量较少之故。由图 2 还可以看到两薄膜不仅峰位相同,峰形状也相近,说明 CNT 的引入并未使 AgBr 的晶体结构发生有意义的变化。

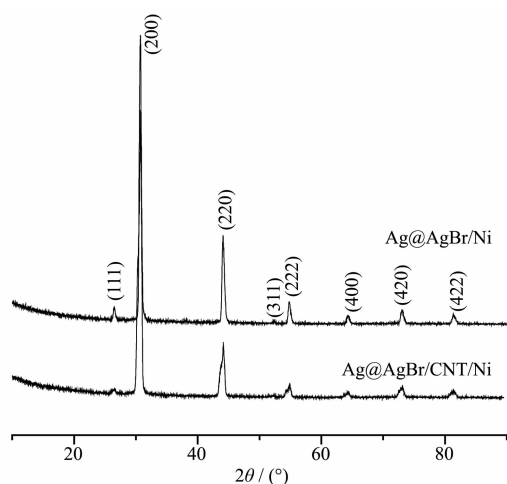


图 2 Ag@AgBr/CNT/Ni 和 Ag@AgBr/Ni 薄膜的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of Ag@AgBr/CNT/Ni thin film and Ag@AgBr/Ni thin film

2.3 薄膜的 Raman 光谱分析

为了证明 Ag@AgBr/CNT/Ni 薄膜中 CNT 的存在,分别对 Ag@AgBr/CNT/Ni 和 Ag@AgBr/Ni 两薄膜在相同条件下作 Raman 光谱测定,结果如图 3 所示。由图可见,Ag@AgBr/Ni 薄膜没有出现 Raman

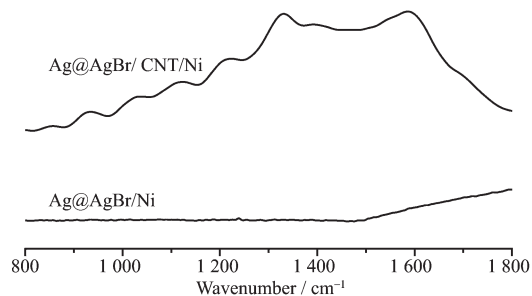


图 3 Ag@AgBr/CNT/Ni 和 Ag@AgBr/Ni 薄膜的 Raman 光谱

Fig.3 Raman spectra of Ag@AgBr/CNT/Ni thin film and Ag@AgBr/Ni thin film

峰,Ag@AgBr/CNT/Ni 薄膜在 1332 和 1589 cm^{-1} 两处出现较强的散射峰,这是多壁碳纳米管的特征峰,分别对应无序诱导 Raman 模式 D 模和石墨烯 E_{2g} 光学模^[29]。

2.4 薄膜的 XPS 分析

图 4A 是 Ag@AgBr/CNT/Ni 薄膜的 XPS 元素全分析谱。由图可见,薄膜表面含有 O、C、Ag 和 Br 四种元素。窄区分析测得各表面原子的含量为: C 53.24%; O 15.47%; Br 14.48%; Ag 16.81%。存在的 O 是由于薄膜吸附空气中的氧气造成的, C 来源于薄膜中的 CNT 和测试仪器的污染碳。图 4B 为 Ag@AgBr/CNT/Ni 薄膜的 Ag3d 高分辨率 XPS 谱图,图中结合能为 367.5 和 373.5 eV 的 2 个峰分别对应 Ag3d_{5/2} 和 Ag3d_{3/2}。Ag3d_{5/2} 峰可分解为结合能分别为 367.4 和 367.9 eV 的 2 个不同能峰, Ag3d_{3/2} 也可分为结合能依次为 374.1 和 373.4 eV 的 2 个峰。367.4 和 373.4 eV 两处的能峰与 Ag⁺相对应, 367.9 和 374.1 eV 对应于 Ag⁰^[30],从而证明了薄膜表面单质银的存在。图 4C 是 Ag@AgBr/CNT/Ni 和 Ag@AgBr/Ni 两薄膜的 Ag3d XPS 窄区分析谱。由图可见 CNT 的引入使 Ag3d 的结合能减小了 0.3 eV, 即 Ag3d_{5/2} 和 Ag3d_{3/2} 的结合能分别由 Ag@AgBr/Ni 的 367.8 和 373.8 eV 负移至 Ag@AgBr/CNT/Ni 的 367.5 和 373.5 eV。Ag@AgBr/CNT/Ni 和 Ag@AgBr/Ni 薄膜的 Br3d XPS 窄区分析谱图如图 4D 所示,在薄膜中引入 CNT 后使得 Br3d 的结合能同样负移了 0.3 eV(由 68.5 eV 移至 68.2 eV)。这种现象也出现在粉末 Ag@AgCl/CNT 和 Ag@AgX/GO(X=Br, Cl) 催化剂中^[24,31]。结合能的较大改变说明 CNT 的引入使 Ag@AgBr 体系的电子分布发生了一定变化,即薄膜中 CNT 与 Ag@AgBr 之间存在较强相互作用,这有利于电子的转移和光催化性能的提高^[24]。

2.5 薄膜的 DRS 分析

图 5(a)是 Ag@AgBr/CNT/Ni 薄膜和 Ag@AgBr/Ni 薄膜的紫外-可见漫反射吸收光谱(UV-Vis DRS)。两薄膜在 200~700 nm 波长范围内均有较强的光吸收, Ag@AgBr/CNT/Ni 薄膜吸光度明显大于 Ag@AgBr/Ni 薄膜,特别在紫外区更加明显。假设不考虑纳米银和 CNT 对 AgBr 带边吸收特性的影响,并考虑到 AgBr 为直接半导体,依据 DRS 数据以 $(Ah\nu)^2$ 对 $h\nu$ 作图^[32]得图 5(b)。由图 5(b)可见,图中两薄膜均出现了较长的线性线段,其延长线相较于横轴的同一点,说明前述假设是正确的,两薄膜的带

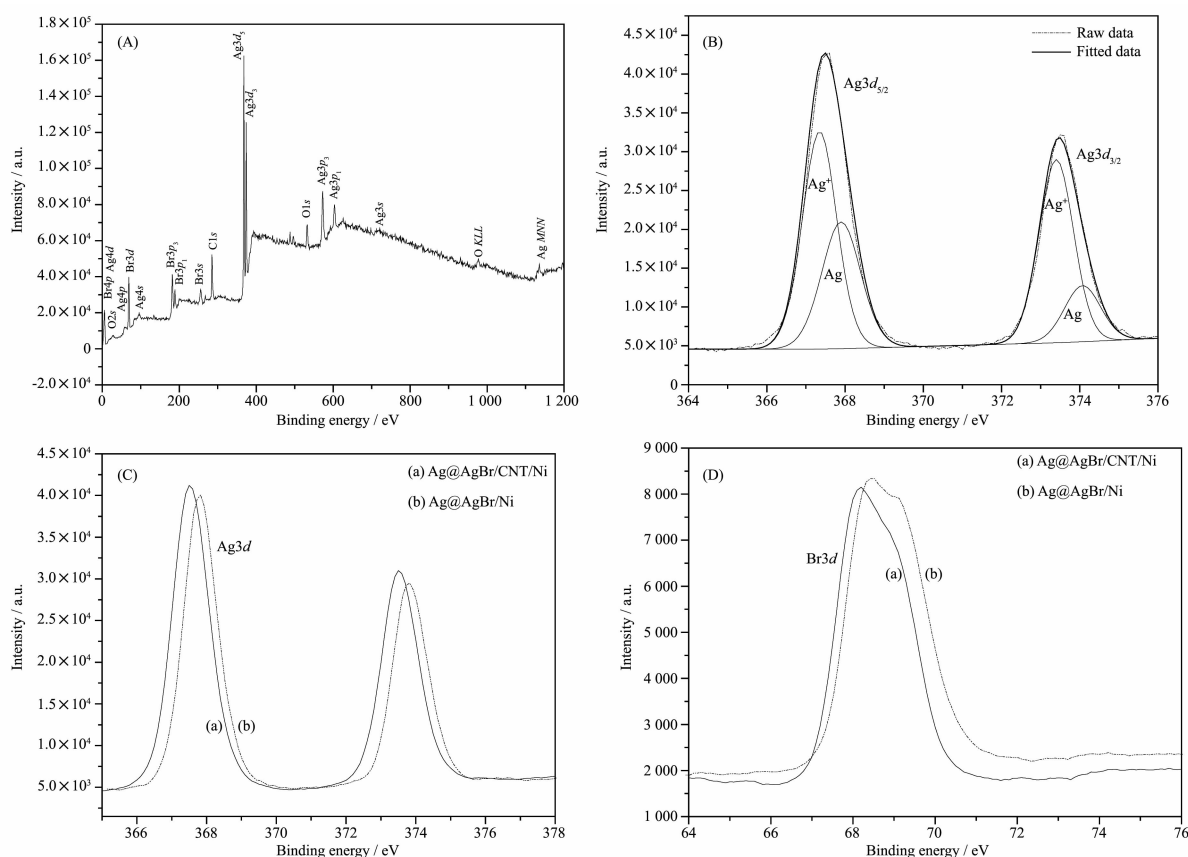


图 4 Ag@AgBr/CNT/Ni 薄膜的 XPS 元素全分析谱 (A) 和 Ag3d 窄区分析谱 (B), 以及 Ag@AgBr/CNT/Ni 薄膜与 Ag@AgBr/Ni 薄膜的 Ag3d (C) 和 Br3d (D) XPS 窄区对比谱

Fig.4 XPS survey spectrum of Ag@AgBr/CNT/Ni thin film(A) and the high-resolution XPS spectrum of Ag3d of Ag@AgBr/CNT/Ni thin film (B), and high-resolution XPS spectra of Ag3d (C) and Br3d (D) of Ag@AgBr/CNT/Ni thin film and Ag@AgBr/Ni thin film

隙能均为 2.57 eV(对应的吸收带边为 482 nm),这与纯 AgBr 带隙能相同^[32]。显然,Ag@AgBr/Ni 薄膜在波

长大于 482 nm 的光吸收是纳米 Ag 的表面等离子共振效应(SPR)引起的。由于共振频率与纳米 Ag 的形状和大小有关^[33],因而表现为在一定波长范围的光吸收。Ag@AgBr/CNT/Ni 薄膜相对于 Ag@AgBr/Ni 薄膜光吸收性能的提高是由于 CNT 作用于 Ag@AgBr 的结果。纳米 Ag 和 CNT 的引入并未在薄膜中形成杂质能级。

2.6 电解液中 CNT 悬浮量对薄膜光催化活性的影响

在 1.1 节所述最优工艺条件下,改变 CNT 在电解液中的悬浮量,制备一系列 Ag@AgBr/CNT/Ni 薄膜,然后按 1.4 节进行光催化降解 RhB 实验,结果如图 6 所示。由图 6 可见,薄膜光催化活性先随 CNT 悬浮量的增大而升高,而后又随 CNT 悬浮量的增大而降低,在悬浮浓度为 1.25 g·L⁻¹ 时所制薄膜光催化活性最高,此时光催化作用 20 min,RhB 的降解率达 92.7%。

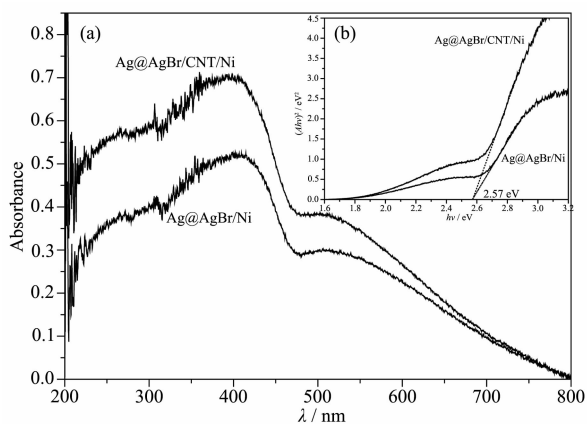


图 5 Ag@AgBr/CNT/Ni 薄膜和 Ag@AgBr/Ni 薄膜的紫外-可见漫反射吸收光谱 (a) 和带隙 (b)

Fig.5 UV-Vis diffuse reflectance spectra (a) and band gap (b) of Ag@AgBr/CNT/Ni thin film and Ag@AgBr/Ni thin film

薄膜催化活性随 CNT 悬浮量的变化与纳米复合电沉积机理有关。实验中 Ag/Ni 作为阳极,通电时 Ag 电解为 Ag^+ 并以一定的速率向阴极迁移。电解悬浮液中只有 Br^- 和 CNT 两种成分参与形成复合薄膜,酸化处理后的 CNT 由于表面带有羧基和羟基^[34]而在溶液中带负电,因而与 Br^- 一起向 Ag/Ni 电极迁移,在 Ag 表面 Ag^+ 与 Br^- 生成 AgBr 晶体并将 CNT 夹杂其中。当悬浮液中 CNT 浓度较小时,CNT 以纳米粒子形态存在,故随着悬浮液中碳管浓度的增大,进入薄膜中的 CNT 量不断增大。然而,当悬浮液中 CNT 浓度较大时继续增大其浓度,则会发生碳管团聚,这一方面使得碳管总浓度(包括单个和不同大小的 CNT 集聚体)减小,另一方面由于 CNT 集聚体尺寸的增大而引起其迁移速率的降低,因而会造成薄膜中 CNT 的含量随制备液中碳管悬浮量的增大而降低。因此,只有恰当的悬浮量才能使 CNT 在薄膜中有较高的含量和较理想的分布状态,从而使薄膜有最佳的光催化性能。

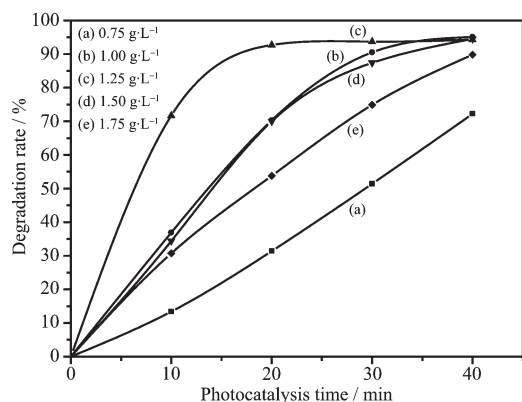


图 6 CNT 悬浮量对 Ag@AgBr/CNT/Ni 薄膜光催化性能的影响

Fig.6 Effects of concentration of CNT suspended in electrolytic solution on photocatalytic activity of Ag@AgBr/CNT/Ni thin film

2.7 薄膜光催化性能的比较

图 7 所示为不同薄膜光催化降解 RhB 的实验结果。为了排除非光催化作用因素的影响,做了空白实验(无薄膜光照)和暗态实验(有薄膜不光照)。结果如图 7 中的图线(e)和(d)所示,两线近乎水平线,降解率小于 5%,这表明降解过程中的非光催化作用因素(如化学作用及降解物的吸附)可以忽略不计。由图 7 可见,Ag@AgBr/CNT/Ni 薄膜(最优工艺下制备,下同)光催化降解 20 min,降解率达 92.7%,是 Ag@AgBr/Ni 薄膜光催化相同时间降解率(70.2%)的

1.32 倍,是 P25 TiO_2 /ITO 纳米多孔薄膜同一时间降解率(4.3%)的 21.6 倍。这一结果表明,Ag@AgBr/CNT/Ni 薄膜具有非凡的光催化活性,CNT 在等离子体薄膜催化剂 Ag@AgBr/Ni 的引入显著提高了光催化剂的活性。

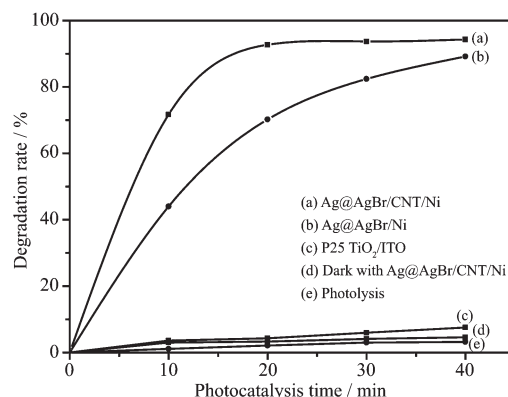


图 7 不同薄膜对罗丹明 B 降解率的影响

Fig.7 Effect of different thin films on Rhodamine B degradation rate

2.8 光催化反应中 RhB 的 UV-Vis 吸收光谱

为了说明 RhB 在光催化反应中被降解的程度,测定了 RhB 在 Ag@AgBr/CNT/Ni 薄膜光催化降解过程的紫外-可见吸收光谱(限于篇幅,光谱图略)。测定结果表明,最大吸收峰(554 nm)随着时间的增长而降低,峰位没有改变。说明降解过程中苯环的开环分解反应占主导,脱乙基反应占比不大^[35]。在 200~700 nm 波长范围内,所有吸收峰(554、354、306、287、258 nm)均随时间的延续而依次下降,光催化 40 min 时已看不到明显的吸收峰。说明降解过程中不仅发色基团被完全破坏,而且生成的苯的衍生物小分子及其它小分子中间有机产物几乎全部被降解^[35]。

2.9 薄膜光催化稳定性

为检测 Ag@AgBr/CNT/Ni 薄膜的光催化稳定性,进行了光催化循环实验。循环周期为 40 min,一个循环完成后,把试样放入新配制的 RhB 溶液(与第一个循环所用溶液完全相同,即初始浓度为 $3.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $\text{pH}=7.0$ 的 RhB 溶液 14 mL)中,进行下一个循环,图 8 是实验结果。由图可知,在 1~5 个循环中,终结降解率几乎不变地稳定在 94%左右;6~7 个循环终结降解率均为 85.6%。我们曾对最优条件下制备的 Ag@AgBr/Ni 薄膜在几乎相同的催化条件下进行循环实验(初始浓度为 $2.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $\text{pH}=7.0$ 的 RhB 溶液 10 mL),该薄膜可循环使用 4 次^[28]。对比

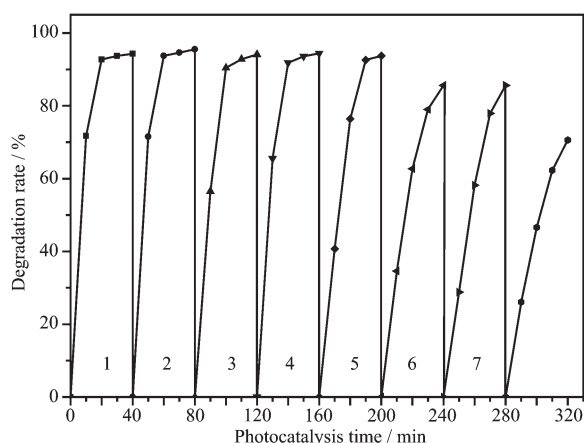


图 8 Ag@AgBr/CNT/Ni 薄膜光催化循环实验曲线

Fig.8 Cycling curves of Ag@AgBr/CNT/Ni thin film for the photocatalytic degradation of RhB

可知,CNT 的复合显著提高了薄膜等离子催化剂的光催化稳定性。

2.10 薄膜光催化反应机理

2.10.1 薄膜的电化学性质

为了探索 Ag@AgBr/CNT/Ni 薄膜光催化机制,对该薄膜催化还原溶解氧的反应进行了电化学阻抗谱(EIS)测定。为了说明 CNT 的作用,对 Ag@AgBr/Ni 薄膜也进行了测试。测试在室温下进行,以 Ag@AgBr/CNT/Ni 薄膜或 Ag@AgBr/Ni 薄膜作为工作电极,大面积铂片作为对电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极。使用 H 型硬质玻璃电解槽,测试溶液为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Na_2SO_4 溶液,实验前通入氧气,使溶液在大气压力下被氧气所饱和。使用普林斯顿 PARSTAT 4000 电化学工作站测定,电平电位为开路电位,交流电幅值为 5 mV,扫描范围 100 kHz~0.1 Hz,以 150 W 卤钨灯为光源。

图 9 是两薄膜在光照前后的电化学阻抗谱。图中符号为实验数据,实线为模拟结果,两者能较好的吻合。模拟结果对应的等效电路如图 10 所示。图

10 中 R_u 表示被测薄膜外表面到参比电极之间溶液的电阻, R_f 是薄膜的欧姆电阻, C_f 为薄膜的膜电容, R_{ct} 表示电荷传递电阻(电化学反应电阻), Z_w 为浓度极化阻抗(Warburg 阻抗), Q 是常相位元件(CPE), Y_0 和 n 是 Q 的 2 个参数,各物理量数据见表 1。

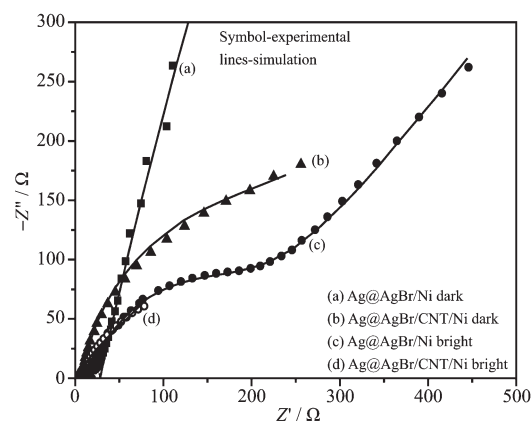


图 9 Ag@AgBr/CNT/Ni 和 Ag@AgBr/Ni 薄膜的电化学阻抗谱

Fig.9 Electrochemical impedance spectra of Ag@AgBr/CNT/Ni and Ag@AgBr/Ni thin film

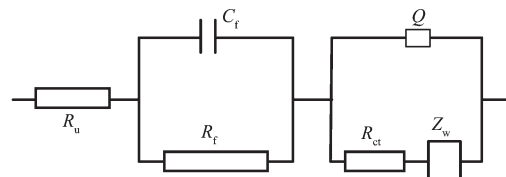


图 10 Ag@AgBr/CNT/Ni 和 Ag@AgBr/Ni 薄膜的电化学阻抗谱等效电路

Fig.10 EIS equivalent circuit of Ag@AgBr/CNT/Ni and Ag@AgBr /Ni thin film

由表 1 可知,Ag@AgBr/CNT/Ni 薄膜的 R_f 和 R_{ct} 远小于 Ag@AgBr/Ni 薄膜,这表明 CNT 在薄膜中的引入不仅增加了薄膜的导电性能,同时也显著提高了薄膜对于溶解 O_2 催化还原作用。考虑到实际的光催化降解反应中较大流量通入 O_2 ,对于溶液有强

表 1 拟合阻抗图得出的薄膜电化学参数

Table 1 Electrical parameters of thin films obtained by fitting the EIS data

	$R_u / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_f / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$C_f / (\mu\text{F} \cdot \text{cm}^2)$	$R_{ct} / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Y_0 \text{ for } Z_w / (\Omega^{-1} \cdot \text{s}^{0.5} \cdot \text{cm}^{-2})$	$n \text{ for } Q$	$Y_0 \text{ for } Q / (\Omega^{-1} \cdot \text{s}^n \cdot \text{cm}^{-2})$
a	10.00	28.15	0.006 509	7 804	6.891×10^{-4}	0.818 8	1.196×10^{-4}
b	13.68	34.13	36.37	196.0	4.233×10^{-3}	0.767 1	2.636×10^{-4}
c	3.934	3.801	149.5	269.7	8.803×10^{-3}	0.883 1	2.091×10^{-3}
d	1.247	2.504	126.2	86.44	8.090×10^{-3}	0.705 9	3.270×10^{-3}

Fitted data a and b are the parameters of Ag@AgBr/Ni thin film under dark and irradiation, respectively; Fitted data c and d are the parameters of Ag@AgBr/CNT/Ni thin film under dark and irradiation, respectively.

烈的搅拌作用 (与 EIS 测试时溶液处于静止状态不同), 因而 Warburg 阻抗 Z_w 可以忽略。因此, 决定薄膜光催化降解反应过程的主要步骤是电荷传导和法拉第电荷传递 2 个基本步骤。由表 1 可见, 两薄膜的 R_{ct} 远大于 R_f , 由此可知薄膜光催化反应的速率控制步骤是法拉第电荷传递步骤 (电化学反应步骤)。对比表 1 的数据可知, 暗态下 $Ag@AgBr/CNT/Ni$ 薄膜的 R_{ct} ($269.7 \Omega \cdot cm^2$) 约为 $Ag@AgBr/Ni$ 薄膜 ($7804 \Omega \cdot cm^2$) 的 3.4%, 说明含碳薄膜对 O_2 的催化活性远大于 $Ag@AgBr/Ni$ 薄膜。由表 1 还可知光照下 $Ag@AgBr/CNT/Ni$ 和 $Ag@AgBr/Ni$ 薄膜的 R_{ct} 分别为 86.44 和 $196.0 \Omega \cdot cm^2$, 前者仅为后者的 44%, 说明 $Ag@AgBr/CNT/Ni$ 薄膜对 O_2 的光催化或光电催化性能显著优于 $Ag@AgBr/Ni$ 薄膜。

2.10.2 反应系统中主要活性物种的测定

为测定薄膜光催化反应的主要活性物种及其对光催化反应的影响, 向反应系统中加入不同氧化活性物种捕获剂。实验中分别以叔丁醇作为羟基自由基 ($\cdot OH$) 捕获剂, 对苯醌作为超氧负离子自由基 ($\cdot O_2^-$) 捕获剂, 草酸铵为空穴 (h^+) 捕获剂。各捕获剂在反应系统的初始浓度是被降解物 RhB 初始浓度的 100 倍, 其它光催化条件与 1.4 节相同。测试结果如图 11 所示。

由图 11 可见, 加入 $\cdot O_2^-$ 捕获剂使 RhB 降解率大幅下降 (d 线), 光催化作用 20 min, 降解率由不加捕获剂系统的 92.7% (a 线) 降为 25.1%。由此可知, $\cdot O_2^-$ 是 $Ag@AgBr/CNT/Ni$ 薄膜光催化反应的主要活性物种。图中 c 线是加入 h^+ 捕获剂的实验结果。虽

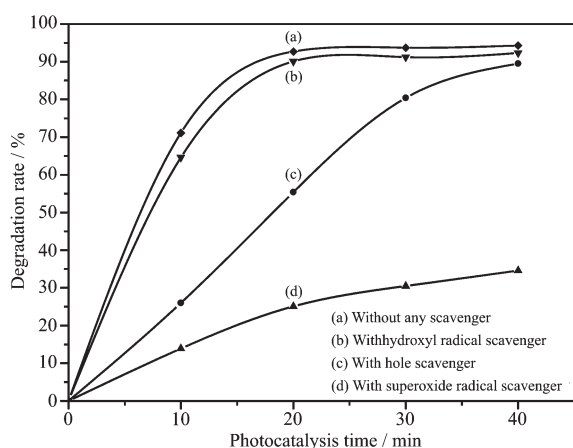


图 11 不同捕获剂对 $Ag@AgBr/CNT/Ni$ 薄膜光催化活性的影响

Fig.11 Effects of different scavengers on photocatalytic activity of $Ag@AgBr/CNT/Ni$ thin film

然与 a 线相比降解率也有较大幅度下降, 但远不如向反应系统中加入 $\cdot O_2^-$ 捕获剂的 d 线, 特别是反应的后期更是如此。这说明 h^+ 也是光催化反应的主要活性物种, 但反应活性远不如 $\cdot O_2^-$ 。图中 b 线是加入 $\cdot OH$ 捕获剂的实验曲线, 与 a 线相比偏离不大, 故推测 $\cdot OH$ 不是反应中的主要活性物种。

2.10.3 光催化反应机理

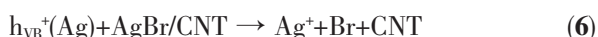
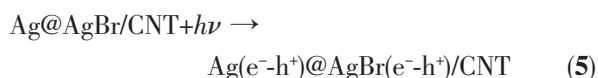
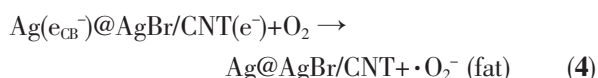
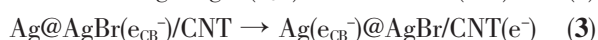
综上所述, $Ag@AgBr/CNT/Ni$ 薄膜中 CNT 与 $AgBr$ 及其表面上的纳米 Ag 有较强的相互作用, 它不仅使薄膜电荷传导性能相对于 $Ag@AgBr/Ni$ 薄膜大幅提升, 同时也使薄膜光催化还原溶解 O_2 生成 $\cdot O_2^-$ 的活性显著提高。因此, $Ag@AgBr/CNT/Ni$ 薄膜具有更加突出的光催化降解性能和稳定性。

赵进才等^[36]已证明在可见光下用 TiO_2 将染料催化降解是由染料正离子自由基 ($\cdot dye^+$) 和 $\cdot O_2^-$ 之间的反应引起的。我们最近的工作表明, 这个结论不仅适用于 TiO_2 光催化系统^[37]也适合 $Ag@AgX$ ^[27,38]系统。例如, $\cdot O_2^-$ 与罗丹明 B 正离子自由基 ($\cdot RhB^+$) 的反应是 $Ag@AgBr/Ni$ 薄膜可见光催化 RhB 降解的主要反应途径^[28]。可以推测此结论同样适用于 $Ag@AgBr/CNT/Ni$ 薄膜可见光催化 RhB (已证实, 后续将专门报道)。对于 $Ag@AgBr/Ni$ 薄膜, 实验证实 $\cdot O_2^-$ 和 $\cdot OH$ 是主要活性物种, $\cdot O_2^-$ 的活性明显大于 $\cdot OH$, h^+ 不是活性物种 (参见文献^[28]图 10)。而对于 $Ag@AgBr/CNT/Ni$ 薄膜, $\cdot O_2^-$ 和 h^+ 是主要活性物种, $\cdot O_2^-$ 的活性远远大于 h^+ 。我们认为, 催化剂不同降解物相同的 2 个反应系统活性物种的改变, 是由 CNT 引入催化剂而使薄膜电荷传导和界面电荷传递性能显著提高引起的。

文献^[17,35-39]探索了 $Ag@AgX$ ($X=Br, Cl$) 粉末可见光催化反应机制, 认为在可见光作用下催化剂表面上的纳米 Ag 产生 SPR 效应, 在 AgX 负电性极化场作用之下, Ag 中的电子远离 Ag/AgX 界面而趋向 Ag 表面, 并与 O_2 作用生成 $\cdot O_2^-$; Ag 中的正电荷 (h^+) 则趋向 Ag/AgX 界面, 并与 X^- 作用生成 X , X 将污染物降解, 并同时还原回 X^- 。对于 $Ag@AgBr/Ni$ 薄膜光催化 RhB 反应, 纳米 Ag 中的 h^+ 将 $AgBr$ 中的 Br^- 氧化为 Br , 随后 Br 将 RhB 氧化。由于 h^+ 将 Br^- 氧化为 Br 这一步骤的活化能很大, 可能成为价带反应的控制步骤^[17], 从而表现为 h^+ 不是光催化反应的活性物种。而对于 $Ag@AgBr/CNT/Ni$ 薄膜, 一方面 CNT 的引入使薄膜电荷传导性能显著增加, 从而可使光生电荷快速迁移至表面; 另一方面, CNT 的存在使溶解 O_2 的

表面还原反应不仅在在纳米 Ag 上进行, 同时也在 CNT 上进行, 因而薄膜的法拉第电荷传递性能明显增强。这两个方面使得光生电荷的复合率大大降低, 因而价带空穴密度增大, 从而相对于 Ag@AgBr/Ni 薄膜 h^+ 表现出一定催化活性。

根据本工作的探索和当前人们的认识^[39-40], 提出 Ag@AgBr/CNT/Ni 薄膜可见光催化 RhB 反应机理为:



上述(1)式表示罗丹明 B 在可见光照射下被激发;(2)式表示激发态的罗丹明 B 发生电离将电子注入 AgBr 的导带;(3)式为 AgBr 导带中的电子通过 Ag/AgBr 和 CNT/AgBr 界面 Schottky 势垒到纳米 Ag 和 CNT 中;(4)式表明在纳米 Ag 及 CNT 表面电子与溶解 O_2 结合生成超氧负离子自由基 $\cdot\text{O}_2^-$;(5)式表示可见光作用下纳米 Ag 产生 SPR 效应, 同时波长小于 482 nm 的可见光使 AgBr 激发产生电子-空穴对;(6)式表明空穴由纳米 Ag 进入 AgBr 晶体中并与 Br^- 作用生成单质 Br。为方便理解, 将所述光催化机理示意于图 12。

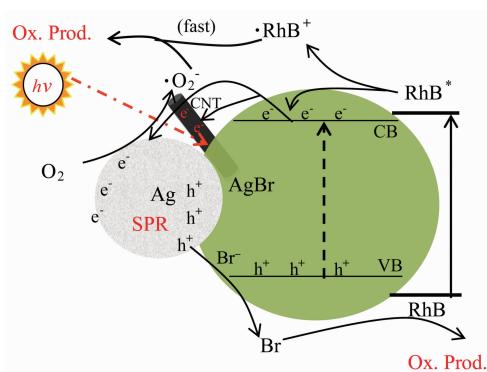


图 12 Ag@AgBr/CNT/Ni 光催化反应机理示意图

Fig.12 Reaction mechanism over Ag@AgBr/CNT/Ni thin film photocatalyst under visible light irradiation

此外, 由上述机理可以解释 Ag@AgBr/CNT/Ni 薄膜催化稳定性。如上所述, 由于 CNT 的引入不仅使等离子体催化剂电荷传导性能提高, 也使反应(4)更快进行, 结果使得 AgBr 导带电子密度进一步降低, 从而使 Ag^+ 与电子结合生成单质的反应速率得到有效抑制, 提高了薄膜的光催化稳定性。

3 结 论

用复合电沉积方法制备了 Ag@AgBr/CNT/Ni 表面等离子体薄膜光催化剂。在可见光作用下, 该催化剂具有优异的光催化性能和突出的稳定性。光催化罗丹明 B 20 min, Ag@AgBr/CNT/Ni 薄膜的降解率是 Ag@AgBr/Ni 薄膜的 1.32 倍, 是 P25 TiO_2/ITO 多孔薄膜的 21.6 倍。在保持光催化性能基本不变的前提下可循环使用 5 次。碳纳米管的引入, 使薄膜电荷传导性能和光催化还原溶解 O_2 的活性大幅度增加, 是 Ag@AgBr/CNT/Ni 薄膜相对于 Ag@AgBr/Ni 薄膜性能明显提高的主要原因。本工作对于制备高效、稳定的银系薄膜等离子体光催化剂以及深入认识此类光催化反应机理提供了新的研究思路 and 重要参考依据。

参考文献:

- [1] Jack R S, Ayoko G A, Adebajo M O, et al. *Sci. Pollut. Res. Int.*, **2015**, *22*:7439-7449
- [2] Zhang X M, Chen Y L, Liu R S, et al. *Rep. Prog. Phys.*, **2013**, *76*:046401
- [3] Liu Z W, Hou W B, Pavaskar P, et al. *Nano Lett.*, **2011**, *11*: 1111-1116
- [4] Zeng D B, Yang K, Yu C L, et al. *Appl. Catal. B*, **2018**, *237*: 449-463
- [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] Zhang L S, Wang W Z, Zhou L, et al. *Small*, **2007**, *3*:1618-1625
- [9] Zhang L, Xu T G, Zhao X, et al. *Appl. Catal. B Environ.*, **2010**, *98*:138-146
- [10] Tian J, Liu R Y, Liu Z, et al. *Chin. J. Catal.*, **2017**, *38*:1999-2008
- [11] Tian J, Wu Z, Liu Z, et al. *Chin. J. Catal.*, **2017**, *38*:1899-1908

- [12]ZhANG Jin-Shui(张金水), WANG Bo(王博), WANG Xin-Chen(王心晨). *Prog. Chem.*(化学进展), **2014**,**26**:19-29
- [13]Burda C, Chen X, Narayanan R, et al. *Chem. Rev.*, **2005**,**105**:1025-1102
- [14]Brus L. *Acc. Chem. Res.*, **2008**,**41**:1742-1749
- [15]Xu Y G, Xu H, Yan J, et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2013**, **15**:5821-5830
- [16]Wang P, Huang B B, Qin X Y, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**,**47**:7931-7933
- [17]Wang P, Huang B B, Zhang X Y, et al. *Chem. Eur. J.*, **2009**, **15**:1821-1824
- [18]Hu C, Peng T W, Hu X X, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, **132**:857-862
- [19]ZHU Min-Shan(朱明山), CHEN Peng-Lei(陈彭磊), LIU Ming-Hua(刘鸣华). *Prog. Chem.*(化学进展), **2013**,**25**:209-220
- [20]Zhang H, Fan X, Quan X, et al. *Environ. Sci. Technol.*, **2011**, **45**:5731-5736
- [21]Zhu M, Chen P, Liu M. *ACS. Nano*, **2011**,**5**:4529-4536
- [22]Zhu M, Chen P, Liu M. *Langmuir*, **2012**,**28**:3385-3390
- [23]Kim Y K, Park H. *Energy Environ. Sci.*, **2011**,**4**:685-694
- [24]Xu Y G, Xie M, Zhou T, et al. *New J. Chem.*, **2015**,**39**:5540-5547
- [25]Shi H X, Chen J Y, Li G Y, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2013**,**5**:6959-6967
- [26]ZHANG Qian(张骞), ZHOU Ying(周莹), ZHANG Zhao(张钊), et al. *Prog. Chem.*(化学进展), **2013**,**25**:2020-2027
- [27]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**,**32**:1543-1551
- [28]LI Ai-Chang(李爱昌), ZHAO Di(赵娣), ZHANG Ping-Ping(张苹苹), et al. *J. Chin. Ceram. Soc.*(硅酸盐学报), **2017**,**45**:46-53
- [29]MA Lei(马磊), LU Jin-Dong(陆金东), HE Hong-Bo(何洪波), et al. *Acta Chim. Sinica*(化学学报), **2012**,**70**:567-571
- [30]Zhu M, Chen P, Liu M. *J. Mater. Chem.*, **2011**,**21**:16413-16419
- [31]Dong C, Wu K L, Wei X W, et al. *Appl. Catal. A*, **2014**,**488**:11-18
- [32]HU Jin-Shan(胡金山), WANG Huan(王欢), LIU Li(刘利), et al. *J. Mol. Catal.*(分子催化), **2013**,**27**:452-458
- [33]Wang D, Duan Y, Luo Q, et al. *Desalination*, **2011**,**270**:174-180
- [34]Kang S, Cui Z, Mu J. *Fuller. Nanotub. Carbon Nanostruct.*, **2007**,**15**:81-88
- [35]Jiang J, Zhang L. *Chem. Eur. J.*, **2011**,**17**:3710-3717
- [36]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**:2196-2204
- [37]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**:815-821
- [38]LI Ai-Chang(李爱昌), LI Gui-Hua(李桂花), JI Xiao-Yan(冀晓燕), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2017**, **33**:2247-2254
- [39]CHEN Peng(陈鹏), LIU Hong-Jing(刘红婧), DONG Fan(董帆), et al. *Chin. Sci. Bull.*(科学通报), **2016**,**61**:3482-3489
- [40]Wang P, Huang B B, Dai Y, et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2012**,**14**:9813-9825