

可见光高催化活性 $\text{GO}/\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 复合薄膜的制备和性能

赵 娣* 刘洪燕 李桂花 刘宇阳 崔子硕
(廊坊师范学院化学与材料科学学院, 廊坊 065000)

摘要: 以磷酸铵和氧化石墨烯悬浊液的混合液为电解液, 采用电化学共沉积法制备了 Ag_3PO_4 基 $\text{GO}/\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 复合薄膜。运用扫描电子显微镜(SEM)、能量色散谱(EDS)、X 射线衍射(XRD)、拉曼光谱(Raman)和紫外可见漫反射光谱(UV-Vis DRS)等对其形貌、物相和光谱特性进行分析。最佳工艺制备的 $\text{GO}/\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 复合薄膜呈现出 GO 包覆在直径为 100 nm 左右的 Ag_3PO_4 纳米球外的表面形貌。GO 片与 Ag_3PO_4 纳米球之间存在强电荷相互作用。与单独的 Ag_3PO_4 纳米球相比, GO 片的附着导致带隙缩小, 可见光区的吸收率增强。可见光下考察了复合薄膜降解罗丹明 B 的光催化活性和稳定性, 并利用荧光光谱和捕获剂法对薄膜的光催化机理进行了探索。结果表明, GO 片的加入不仅显著提高了 Ag_3PO_4 的光催化活性, 而且提高了 Ag_3PO_4 的结构稳定性。光催化降解罗丹明 B 60 min 时, $\text{GO}/\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 复合薄膜的降解率是 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 薄膜的 1.32 倍。在保持薄膜光催化活性基本不变的前提下可循环使用 7 次。GO 优异的电荷传导性能, 以及 Ag_3PO_4 纳米球与 GO 片之间的正协同效应是提高复合薄膜光催化性能的主要原因。

关键词: $\text{GO}/\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ (Ag_3PO_4 基) 薄膜; 光催化; 电化学共沉积; 罗丹明 B; 可见光; 反应机理

中图分类号: O643; O614

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2020)02-0253-08

DOI: 10.11862/CJIC.2020.012

Preparation and Properties of Graphene-Oxide/ Ag_3PO_4 /Ni Composite Films with High Photocatalytic Activity under Visible Light

ZHAO Di* LIU Hong-Yan LI Gui-Hua LIU Yu-Yang CUI Zi-Shuo

(Faculty of Chemistry and Material Science, Langfang Normal University, Langfang, Hebei 065000, China)

Abstract: Ag_3PO_4 based- $\text{GO}/\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ composite thin films were prepared by electrochemical co-deposition using a mixture of ammonium phosphate and graphene oxide aqueous suspension as electrolyte. Scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), X-ray diffraction (XRD), Raman and ultraviolet-visible diffuse reflectance spectroscopy (UV-Vis DRS) were employed to analyze the morphology, crystallinity and optical characteristics of the composite films. The results showed that the $\text{GO}/\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ composite films prepared by the optimum process exhibited GO-coated surface morphology outside Ag_3PO_4 nanospheres with a diameter of about 100 nm. The strong charge interactions existed between GO sheets and Ag_3PO_4 nanospheres. As compared to Ag_3PO_4 nanospheres alone, the attachments of GO sheets led to a band gap narrowing and a strong absorbance in visible region. The photocatalytic (PC) activity and stability of the $\text{GO}/\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ thin films were investigated by following the degradation of rhodamine B (RhB) under visible light irradiation. The PC mechanism of the composite films was explored by fluorescence spectroscopy and trapping agent method. Notably, the incorporation of GO sheets not only significantly enhanced the PC activity but also improved the structural stability of Ag_3PO_4 . The efficiency of PC degradation of RhB under visible light irradiation 60 min was 1.32 times greater than that observed when a $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ thin film was used. $\text{GO}/\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ thin films could be reused seven times without any

收稿日期: 2019-07-25。收修改稿日期: 2019-10-22。

河北省高等学校科学技术研究青年基金项目(No.QN2019155)资助。

*通信联系人。E-mail: xin-yin841006@163.com

significant decrease in the catalytic activity of the film. The excellent charge conductivity of GO and the positive synergistic effect between Ag_3PO_4 nanospheres and GO sheets are proposed to contribute to the improved PC properties of the composite films.

Keywords: Ag_3PO_4 based-GO/ Ag_3PO_4 /Ni thin films; photocatalysis; electrochemical co-deposition; rhodamine B; visible light; reaction mechanism

0 引言

近年来探索各种合适的可见光响应光催化剂,用于降解水和空气中的有机污染物,以及将二氧化碳还原为可再生化学燃料,是解决能源问题、全球环境问题和气候变化的重要战略之一^[1-2]。自从 Ye 小组^[3-5]开创正磷酸银(Ag_3PO_4)粉体对水氧化和有机污染降解方面的工作以来,这种新型的光催化剂激发了人们的极大热情,其在可见光照射下超强的光氧化能力(量子效率可达 90%),使之成为适合实际应用的候选材料之一。然而,若不含牺牲剂, Ag_3PO_4 很容易被光还原并分解成弱活性单质银,造成大量贵金属银的消耗,从而严重制约了其环保应用^[6]。因此,在提高光催化活性的同时,进一步提高 Ag_3PO_4 的稳定性,以及解决催化剂回收再利用等问题是该领域的研究焦点。事实上,如果 Ag_3PO_4 中的光生电子在还原 Ag^+ 之前能转移到其他受体上,就有可能提高其化学稳定性和催化活性。因而将 Ag_3PO_4 与不同载体(包括 AgX ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)^[7-10]、 SnO_2 ^[11]、 TiO_2 ^[12] 和 CNTs ^[13-14])复合制备成复合光催化剂是目前多采用的一种有效的方法。

氧化石墨烯(GO)是石墨烯的一种衍生物,它是由氧化石墨发生剥离而形成的单原子厚度的 sp^2 键合碳片,同时在每一层的石墨烯单片上引入了许多含氧官能团^[15-16]。这使其具有优异的亲水性,易于在水中分散形成稳定的胶体悬浮体,更适合水体系中与半导体的复合和修饰。同时 GO 具有良好的化学稳定性,优异的导电性能和超大的比表面积,可吸附污染物,快速转移光电子,在降解污染物方面表现出明显的光催化性能增强,因而成为负载 Ag_3PO_4 纳米晶的理想载体^[17-19]。余长林小组^[20]研究报道,复合 16%(w/w)GO 使 Ag_3PO_4 光催化活性提高最显著,120 min 内对 MO 的降解率达到 83%,是纯 Ag_3PO_4 光催化活性的 7.5 倍;Liang 课题组^[21]制备的 GO- Ag_3PO_4 纳米光催化剂的带隙能较纯 Ag_3PO_4 明显变小,且可循环使用 6 次,稳定性良好。

目前对于 GO/ Ag_3PO_4 的多数研究是以石墨烯为模板,将少量的 Ag_3PO_4 分散在大量的 GO 中形成 GO 基复合材料,而将少量 GO 作为掺杂剂制备成 Ag_3PO_4 基复合体系鲜有报道^[22]。此外,较多的研究者多采用原位生长法、离子交换法和水热法等制备 GO/ Ag_3PO_4 粉体催化剂^[22-25],而采用电化学共沉积法制备 GO/ Ag_3PO_4 /Ni 复合薄膜的尚未见报道。薄膜催化剂不仅很好地解决了催化剂使用后与水分离以及回收再利用的问题,也为后续的光电催化研究奠定了基础。本工作是在金属 Ni 上电沉积含少量 GO 制备 GO/ Ag_3PO_4 /Ni 复合薄膜,对其在可见光下的光催化活性、稳定性以及动力学性质进行了深入的研究,并初步提出了降解罗丹明 B (RhB)的光催化机理。

1 实验部分

1.1 GO/ Ag_3PO_4 /Ni 薄膜的制备

首先采用本研究组前期报道的电化学方法制备 Ag/Ni 薄膜^[26]。然后一步将 Ag_3PO_4 和 GO 同时沉积于 Ni 基底上。最佳制备工艺的具体步骤为:室温下(25 °C),以 Ag/Ni 薄膜作阳极,不锈钢片为阴极,向 pH=8.0 的 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ 溶液中加入 5 mL 氧化石墨烯水系悬浊液,经超声震荡后制成电解悬浮液(体积为 80 mL, $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ 浓度为 $0.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, GO 浓度为 $0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)。控制电流密度为 $2.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,电沉积时间为 30 s。后处理条件为 70 °C 下保温 1 h。该最优条件下制备的 GO/ Ag_3PO_4 /Ni 复合薄膜的平均厚度为 320 nm。

1.2 薄膜的表征

用 SUPRA55 型高分辨场发射扫描电镜(SEM)表征薄膜的微观形貌(电压 8 kV)。用 Oxford 7426 型能谱仪测定薄膜表面的组成。用 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪表征薄膜的晶型结构, $\text{Cu K}\alpha$ 辐射($\lambda=0.15406 \text{ nm}$),工作电压为 40 kV,电流为 40 mA,小角掠射,掠角为 1°,扫描范围为 10°~90°。用 JY HR-800 型显微激光拉曼光谱仪分析薄膜的组成,激发波长为 514 nm。用 U-3900 型紫外-可见分光光度计

测定紫外-可见漫反射光谱,以标准 BaSO_4 为参照。用 F-4600 型荧光光谱仪测定光致发光(PL)谱图,激发波长为 315 nm。

1.3 光催化实验

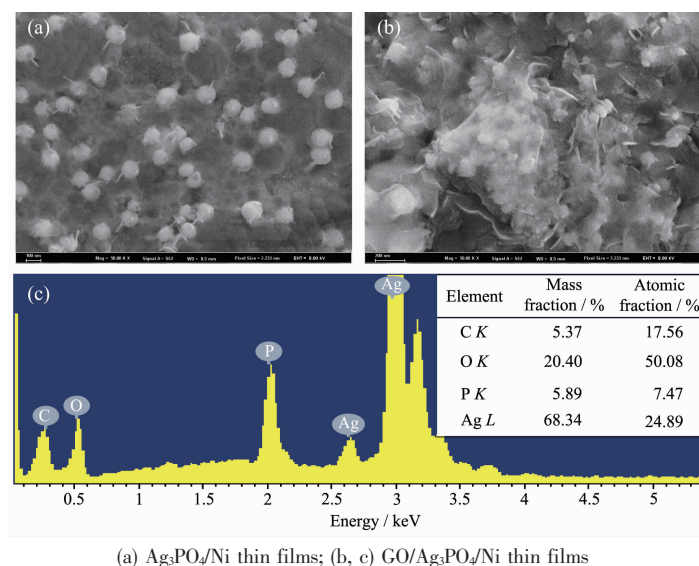
使用 10 mL 浓度为 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $\text{pH}=7$ 的 RhB 溶液作为模拟污染物, $\text{GO}/\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 薄膜 ($1.0 \text{ cm} \times 2.0 \text{ cm}$)或同尺寸的 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 薄膜为光催化剂,氙灯为模拟光源,控制光强度为 $110 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 进行光催化实验。具体实验条件同本实验室的前期报道^[6]。

2 结果与讨论

2.1 SEM 表征与分析

图 1(a)是 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 薄膜的 SEM 图片,可以看出纯 Ag_3PO_4 薄膜表面呈纳米微球状态分布,形状均

匀,单个球体的平均直径约为 150 nm。由 $\text{GO}/\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 薄膜的 SEM 图可知(图 1(b)),GO 包裹在平均尺寸为 100 nm 的 Ag_3PO_4 纳米球外,并形成褶皱结构。复合材料中 Ag_3PO_4 纳米球变小是由于共沉积过程中分散在电解液中的 GO 片能有效防止 Ag_3PO_4 颗粒的团聚。而形成的波纹结构将有助于提高复合薄膜的催化能力^[27]。图 1(c)中的 EDS 分析证实了所获得的 $\text{GO}/\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 复合薄膜中 C、O、P 和 Ag 的共存。C 源于 GO 片,元素 P 和 Ag 的原子比为 7.47:24.89(约等于 1:3.33),与 Ag_3PO_4 的化学组成(1:3)相比,Ag 的含量较多,多出的 Ag 是制备过程中内层未被氧化的银膜所贡献的,这与 XRD 的结果一致(图 2)。



(a) $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ thin films; (b, c) $\text{GO}/\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ thin films

图 1 不同薄膜的(a, b) SEM 图和(c) EDS 谱图

Fig.1 (a, b) SEM images and (c) EDS spectrum of the thin films

2.2 XRD 表征与分析

图 2 为 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 薄膜和 $\text{GO}/\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 复合薄膜的 XRD 图。由图可见,2 个薄膜的衍射峰位相同, 2θ 依次为 20.88° 、 29.72° 、 33.27° 、 36.58° 、 44.31° 、 47.77° 、 52.79° 、 55.06° 、 57.37° 、 64.61° 和 77.46° ,与体心立方晶系 Ag_3PO_4 相对应(PDF No.06-0505)。这些特征衍射峰峰形尖锐,说明 Ag_3PO_4 具有很好的结晶性能。图中还出现了 Ag 的衍射峰 (PDF No.04-0783),这是制备过程中内层银膜未被完全氧化所致。在 $\text{GO}/\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 复合薄膜中未发现 GO 的特征衍射峰,这是由于 GO 的衍射峰较弱,且其含量较小的缘故^[28]。而且 2 个薄膜不仅峰位相同,峰型也相近,说明 GO 的加入并未使 Ag_3PO_4 的晶体结构发生

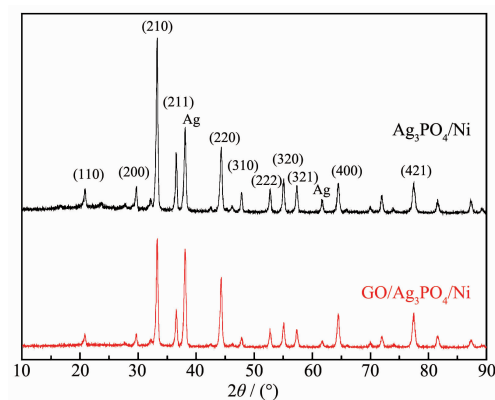


图 2 $\text{GO}/\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 和 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 薄膜的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of $\text{GO}/\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ and $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ thin films

明显变化。

2.3 Raman 表征与分析

Raman 光谱在研究石墨材料的详细结构方面有着重要作用。为了进一步研究 Ag_3PO_4 纳米球和 GO 片之间的电荷相互作用, 特别用 Raman 光谱进行了表征, 如图 3 所示。 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 薄膜在 400~1 200 cm^{-1} 的光谱范围内出现了很多峰。以 553 和 700 cm^{-1} 为中心的 2 个拉曼峰是由 P-O-P 键的对称伸缩振动引起的, 911 cm^{-1} 处为 PO_4^{3-} 的对称伸缩振动峰, 位于 1 005 cm^{-1} 处的宽峰是磷酸链末端氧键的振动峰^[13]。1 142 cm^{-1} 处的宽峰是 O-P-O 键的对

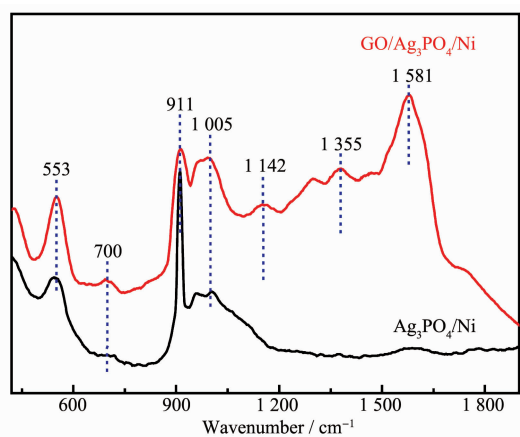


图 3 GO/ Ag_3PO_4 /Ni 和 Ag_3PO_4 /Ni 薄膜的 Raman 谱图
Fig.3 Raman spectra of GO/ Ag_3PO_4 /Ni and Ag_3PO_4 /Ni thin films

称伸缩振动峰。对于 GO/ Ag_3PO_4 /Ni 复合薄膜除了存在 Ag_3PO_4 的特征峰外, 在 1 355 和 1 581 cm^{-1} 附近出现了 2 个较强宽峰, 这是 GO 中 D 谱带和 G 谱带的特征峰。但与纯 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 薄膜相比, 1 142 cm^{-1} 处的峰变得更清晰, 553 cm^{-1} 处的峰更尖锐, 而 911 和 1 005 cm^{-1} 处的峰更宽。这表明 GO 与 Ag_3PO_4 结合后存在电荷转移和强相互作用^[21,29]。这些相互作用不仅有利于提高 Ag_3PO_4 的稳定性, 而且有利于提高 Ag_3PO_4 的光催化活性^[19,30]。

2.4 UV-Vis DRS 表征与分析

图 4(a) 为 GO/ Ag_3PO_4 /Ni 薄膜和 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 薄膜的紫外可见漫反射光谱图(UV-Vis DRS), 由图可以看出, 两者在紫外光区和可见光区都有一定的吸收, 在紫外光区 GO/ Ag_3PO_4 /Ni 薄膜的吸光度稍高于 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 薄膜, 在可见光区则明显优于 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 薄膜。说明 GO 的加入改变了 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 薄膜的表面相组成, GO 与 Ag_3PO_4 之间存在相互作用。若不考虑 GO 对 Ag_3PO_4 带边吸收特性的影响, 并考虑到 Ag_3PO_4 为直接半导体, 根据 DRS 数据以 $(A h\nu)^2$ 对 $h\nu$ 作图(图 4(b))。其中 A 为吸光度, h 为普朗克常数, ν 为频率) 可得到 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 和 GO/ Ag_3PO_4 /Ni 薄膜的带隙能分别为 2.38 和 2.02 eV。带隙的减少可能与复合薄膜表面无序或化学缺陷有关, 如氧空位和 Ag 间隙^[21]。这说明 GO 的引入在复合薄膜中形成了杂质能级。

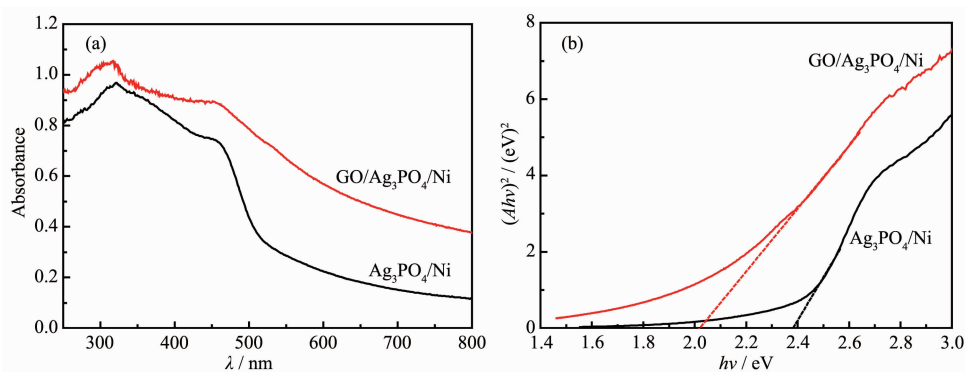


图 4 GO/ Ag_3PO_4 /Ni 和 Ag_3PO_4 /Ni 薄膜的 UV-Vis DRS (a) 和带隙图(b)
Fig.4 (a) UV-Vis DRS and (b) band gap energies plots of GO/ Ag_3PO_4 /Ni and Ag_3PO_4 /Ni

2.5 薄膜的光致发光光谱表征与分析

光致发光(PL)光谱主要是由激发电子和空穴的结合产生的, 因此它是获取有关表面空位以及光生电荷载流子迁移和分离效率信息的有效方法。PL 强度越弱, 光发电荷载流子分离的可能性越大。图 5 是 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 薄膜和 GO/ Ag_3PO_4 /Ni 复合薄膜的

PL 谱图。可以看出, 2 种薄膜在可见光范围内具有相似的发射峰。其中 400~410 nm 的弱辐射是由中心 Ag^+ 的 $\text{O}2p$ 轨道和空 d 轨道之间的电荷转移跃迁或 PO_4^{3-} 中自陷激子的复合引起的^[21]。475~510 nm 的宽峰是光生空穴与表面氧空位周围的电子复合产生的。在约 540 nm 处发射的光子能量约等于

Ag_3PO_4 的带隙,此处宽峰是由导带边上的光激发电子与价带边上的空穴复合引起的。同时,与纯 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 薄膜相比, $\text{GO}/\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 复合薄膜的整体荧光强度明显减弱,说明 GO 片的加入可以抑制电荷载流子的复合,从而导致荧光猝灭。这是由于 GO 具有优异的导电性能,界面电荷可从 Ag_3PO_4 的导带转移到 GO,从而有效地分离光生电荷载流子。这有利于延长载流子的寿命,并可显著提高光催化活性。

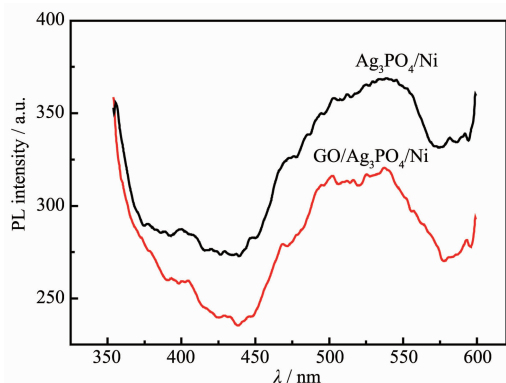


图5 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 和 $\text{GO}/\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 薄膜的 PL 谱图

Fig.5 PL spectra of $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ and $\text{GO}/\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ thin films

2.6 $\text{GO}/\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 薄膜的光催化性能

图6为 $\text{GO}/\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 和 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 薄膜在可见光下光催化降解 RhB 的性能比较图。光照前 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 薄膜和 $\text{GO}/\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 复合薄膜对 RhB 的吸附率分别为 4% 和 8% 左右,复合薄膜对 RhB 的高吸附能力归因于 GO 片超大的比表面积和强吸附能力。在空白实验(无薄膜有光照)进行 60 min 时降解率仅为 6.2%,说明 RhB 有微弱的光解,但相对于光催化的结果可忽略不计^[6]。 $\text{GO}/\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 复合薄膜在光催化 60 min 时,降解率可达 97.1%,是

$\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 薄膜光催化相同时间降解率 (73.8%) 的 1.32 倍。说明在可见光照射下,加入少量 GO 可显著提高 Ag_3PO_4 的光催化活性。

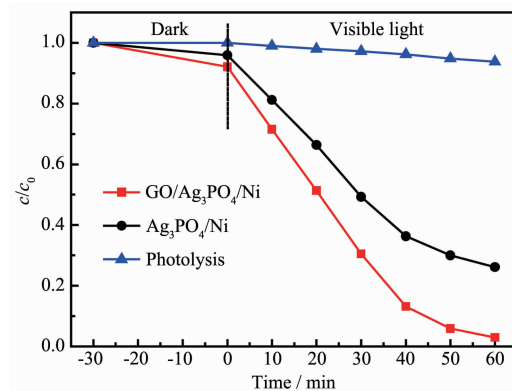
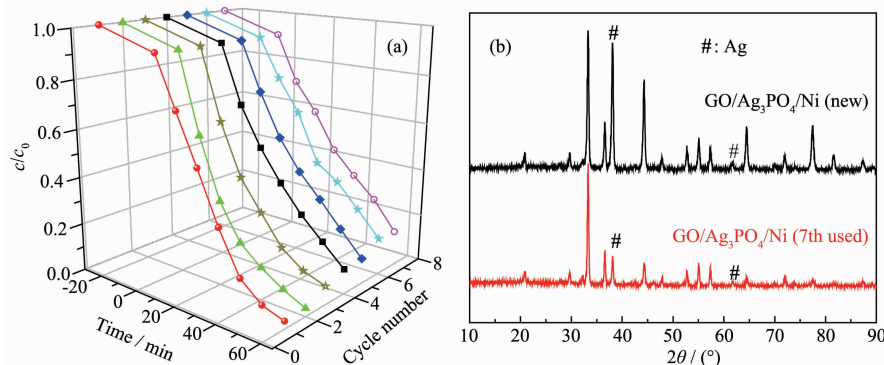


图6 不同薄膜催化剂降解 RhB 的性能

Fig.6 Degradation property of different photocatalytic activities for RhB under visible light irradiation

2.7 $\text{GO}/\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 薄膜的稳定性

为了检测 $\text{GO}/\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 薄膜的光催化稳定性,实验用同一薄膜多次光催化降解 RhB,其结果如图 7(a)所示。由图可知,在 1~5 次的循环实验中,复合薄膜终态降解率均在 91% 以上,在 6~7 次的循环中,降解率在各时间段内均略有下降,但最终降解率仍可达 85%,说明该复合薄膜的稳定性能优异。图 7(b)为光催化 7 次后的 $\text{GO}/\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 薄膜与新制备的薄膜的 XRD 比较图,从图中可以看出 2 个谱图峰位相同,同时使用 7 次后的薄膜中单质 Ag 的峰也未见增强说明薄膜的晶体结构未有明显变化,这应该是在可见光照射时, Ag_3PO_4 部分产生的光生电子迅速地转移到了 GO 片上,从而抑制了光腐蚀反应 ($\text{Ag}_3\text{PO}_4 + 3\text{e}^- \rightarrow 3\text{Ag} + \text{PO}_4^{3-}$),保护了



(a) Repeated photocatalytic degradation of RhB solution under visible light irradiation; (b) XRD patterns of the fresh $\text{GO}/\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ thin films and the used $\text{GO}/\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ thin films after seven recycling runs

图7 $\text{GO}/\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 薄膜的稳定性

Fig.7 Stability of $\text{GO}/\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ thin films

Ag_3PO_4 中的 Ag^+ 不被还原为 Ag 单质^[13,19]。但使用后的薄膜中 Ag_3PO_4 的衍射峰强度略有下降,说明复合薄膜在使用 5 次后光催化活性的下降主要是由于 Ag_3PO_4 的部分溶解造成的。

2.8 薄膜光催化反应机理

活性物质是光催化过程中污染物降解的主要参与者。当 Ag_3PO_4 受光照射时,产生电子-空穴(e^- - h^+)对,这些电子-空穴对可能在 Ag_3PO_4 的内部再次复合,也可能在 Ag_3PO_4 的表面重新复合。剩余有效空穴(h^+)直接参与污染物的氧化,而光生电子(e^-)则产生一系列的连锁反应,形成的其他活性物质也可氧化污染物。因此,活性物质的分析对于探索光催化机理具有重要意义。本实验中以草酸铵(AO)作为空穴(h^+)捕获剂,异丙醇(IPA)为羟基自由基($\cdot\text{OH}$)捕

获剂,对苯醌(BQ)为超氧负离子自由基($\cdot\text{O}_2^-$)捕获剂,各种捕获剂在反应体系的初始浓度与模拟污染物 RhB 的初始浓度之比为 100:1^[6,10,13],其他光催化条件与 1.3 节相同,测试结果如图 8 所示。由图 8(a, b)可以看出,不加任何捕获剂时光催化降解 RhB 60 min 的降解率为 97.1%,且符合准一级动力学反应,速率常数为 $0.053\ 32\ \text{min}^{-1}$ 。向体系中加入 BQ 后,降解率迅速下降,在光催化 60 min 后,降解率仅为 28.2%,速率常数也降为 $0.005\ 7\ \text{min}^{-1}$,说明 $\cdot\text{O}_2^-$ 是此光催化过程中的主要活性物质。当向溶液中分别加入 h^+ 捕获剂(AO)和 $\cdot\text{OH}$ 捕获剂(IPA)时,光催化 60 min 的降解率分别为 70.0%和 62.9%,说明 $\cdot\text{OH}$ 和 h^+ 也是降解 RhB 的主要活性物质,但其催化活性不如 $\cdot\text{O}_2^-$ 。

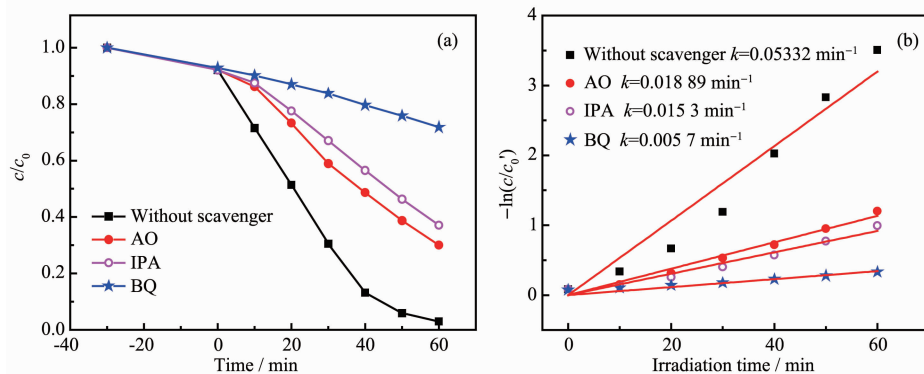


图 8 不同捕获剂对 $\text{GO}/\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 薄膜光催化降解 RhB 的影响 (a) 及相应动力学曲线 (b)

Fig.8 (a) Effects of different scavengers on the degradation of RhB and (b) kinetic fit in the presence of the $\text{GO}/\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ thin films

文献^[31]报道了 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 薄膜光催化降解 RhB 的主要活性物质是 h^+ ,而不是 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 。为了揭示这 2 种催化剂催化同一体系活性物质不同的原因,以及 $\text{GO}/\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 薄膜的光催化机理,实验采用荧光光谱法,以对苯二甲酸(TA)为 $\cdot\text{OH}$ 捕获剂对 $\text{GO}/\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 和 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 两种薄膜在光催化过程中产生 $\cdot\text{OH}$ 的量进行了比较。实验将不同薄膜分别置于对苯二甲酸溶液(TA ($5\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)+ NaOH ($20\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$))中,先暗态吸附 30 min,再光照 60 min,然后取滤液进行荧光光谱测试,激发波长为 315 nm,测出的发射光谱图如图 9 所示。从图中可以看出 2 种薄膜体系在 426 nm 处均出现了强的发射峰,从而证实了 2 种薄膜在光催化氧化过程中均可生成 $\cdot\text{OH}$ 。但 2 个谱图峰强度不同, $\text{GO}/\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 薄膜体系的发射峰强度更大,说明在 $\text{GO}/\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 薄膜催化反应体系中产生的 $\cdot\text{OH}$ 更多。

根据以上分析,推测 $\text{GO}/\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 薄膜光催化

降解 RhB 的机理为:

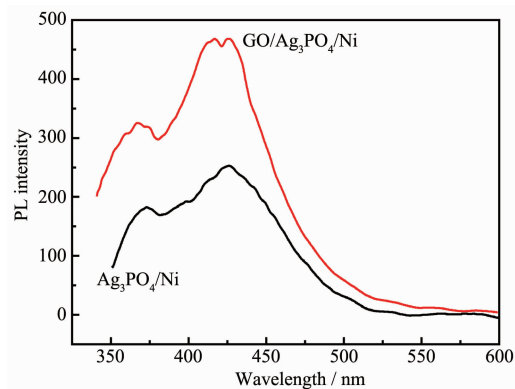
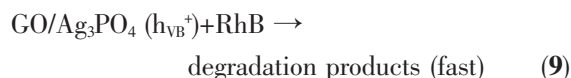
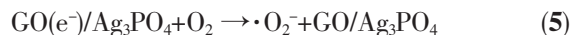
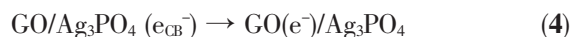


图 9 含不同催化剂的 TA 溶液光照 60 min 后的 PL 光谱

Fig.9 PL spectra of TA aqueous solution with different catalysts after 60 min of illumination



在可见光照射下, RhB 被激发(式(1)), 激发态的 RhB 被电离将电子注入 Ag₃PO₄ 的导带(CB)^[22](式(2)), 与此同时, Ag₃PO₄ 的价带(VB)电子被可见光光子激发到导带, 并在价带中形成空穴(h⁺)(式(3))。由于 GO 的反键 π^* 轨道形成的导带边缘电位(-0.75 eV)低于氢(-0.046 eV)^[32-33], 因此 GO 片可作为光发电子的受体。这样, Ag₃PO₄ 的导带电子便转移到 GO/Ag₃PO₄/Ni 复合薄膜中的 GO 片上, 并且由于 GO 的 π 共轭结构, 电子的迁移速率非常快(式(4)), 这又有利于产生更多的光生电子和空穴。这些分离良好的电子可以被表面氧捕获, 从而启动了生成阴离子活性物质($\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 等)的一系列反应(式(5)和(6)), 这些活性自由基可以有效地将 RhB 分子分解成 CO₂、H₂O 和其他中间体(式(7)和(8))。同时, 价带的空穴亦可将 RhB 降解(式(9))。

以上机理表明 2 种薄膜光催化降解 RhB 的活性物质不同的原因在于: GO 引入催化剂可使光生电子从 Ag₃PO₄ 界面快速转出, 提高光生电子和空穴的分离效率, 产生更多的 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$, 同时又有利于 RhB⁺的生成(反应(2)), 从而使反应(7)和(8)速率加快。这一原因也是复合薄膜催化活性和稳定性更优的本质所在。

3 结 论

采用电化学共沉积法制备了 Ag₃PO₄ 基 GO/Ag₃PO₄/Ni 复合薄膜光催化剂, 探索并提出了 GO/Ag₃PO₄/Ni 复合薄膜增强光催化降解 RhB 的机理。与纯 Ag₃PO₄/Ni 薄膜相比, 复合薄膜在可见光区有显著的吸收, 且 GO 片的加入导致带隙变窄。制备的 GO/Ag₃PO₄/Ni 复合薄膜不仅具有增强的可见光光催化活性, 而且在水溶液中反复和长期光催化降解 RhB 的过程中具有优异的稳定性。光催化降解 RhB 60 min 时降解率可达 97.1%, 是 Ag₃PO₄/Ni 薄膜的 1.32 倍。在保持薄膜光催化活性基本不变的前提下可循环使用 7 次。GO 优异的电荷传导性能以及 Ag₃PO₄ 纳米球与 GO 片之间的正协同效应, 使光

生电子从 Ag₃PO₄ 界面快速转出, 提高了光生电子和空穴的分离效率, 产生了更多的 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$, 并有利于 RhB⁺的生成, 这是复合薄膜光催化性能提高的主要原因。

参考文献:

- [1] Bowker M. *Green Chem.*, **2011**, **13**:2235-2246
- [2] Paracchino A, Laporte V, Sivula K, et al. *Nat. Mater.*, **2011**, **10**:456-461
- [3] Yi Z G, Ye J H, Kikugawa N, et al. *Nat. Mater.*, **2010**, **9**(7): 559-564
- [4] Bi Y P, Hu H Y, Ye J H. et al. *Chem. Commun.*, **2012**, **48** (31):3748-3750
- [5] Martin D J, Liu G G, Moniz S J A, et al. *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, **44**(50):7808-7828
- [6] ZHAO Di(赵娣), ZHANG Bo(张博), DUAN Zhao-Juan(段召娟), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2016**, **32** (12):2158-2164
- [7] Bi Y P, Ouyang S, Ye J H, et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2011**, **13**(21):10071-10075
- [8] Xu H, Li H M, Xia J X, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2011**, **3**(1):22-29
- [9] 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** (1):46-53
- [10] 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**(12):2247-2254
- [11] Zhang L L, Zhang H C, Huang H, et al. *New J. Chem.*, **2012**, **36**(8):1541-1544
- [12] Yao W F, Zhang B, Huang C P, et al. *J. Mater. Chem.*, **2012**, **22**:4050-4055
- [13] ZHAO Di(赵娣), DUAN Zhao-Juan(段召娟), GUO Feng-Hua(郭凤华), et al. *Chinese Journal of Nonferrous Metals* (中国有色金属学报), **2018**, **28**(11):2266-2273
- [14] Xu H, Wang C, Song Y H, et al. *Chem. Eng. J.*, **2014**, **241**: 35-42
- [15] ZHAO Hui-Min(赵慧敏), SU Fang(苏芳), FAN Xin-Fei(范新飞), et al. *Chin. J. Catal.*(催化学报), **2012**, **33**:777-782
- [16] WEI Long-Fu(魏龙福), YU Chang-Lin(余长林). *Nonferrous Metals Science and Engineering*(有色金属科学与工程), **2013**, **4**(3):34-39
- [17] Wang C, Cao M H, Wang P F, et al. *J. Taiwan Inst. Chem. E*, **2014**, **45**(3):1080-1086
- [18] Wang P Q, Chen T, Yu B Y, et al. *J. Taiwan Inst. Chem. E*, **2016**, **62**:267-274

- [19]Wang C, Zhu J X, Wu X Y, et al. *Ceram. Int.*, **2014**,**40**:8061-8070
- [20]YU Chang-Lin(余长林), WEI Long-Fu(魏龙福), LI Jia-De(李家德), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.*(物理化学学报), **2015**, **31**(10):1932-1938
- [21]Liang Q H, Shi Y, Ma W J, et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2012**,**14**:15657-15665
- [22]LI Ai-Chang(李爱昌), ZHAO Di(赵娣), LU Yan-Hong(卢艳红), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2018**,**34** (11):2009-2018
- [23]Wang S, Liu C, Zheng L Z, et al. *New J. Chem.*, **2016**,**40**: 1323-1329
- [24]Liu L, Liu J C, Sun D D. *Catal. Sci. Technol.*, **2012**,**2**:2525-2532
- [25]Chen G D, Sun M, Wei Q, et al. *J. Hazard. Mater.*, **2013**,**244**-**245**:86-93
- [26]LI Ai-Chang(李爱昌), ZHAO Di(赵娣), LIU Pan-Pan(刘盼盼), et al. *Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报), **2015**,**25**(8):2196-2204
- [27]Loh K P, Bao Q L, Eda G, et al. *Nat. Chem.*, **2010**,**2**:1015-1024
- [28]Cui H Y, Yang X F, Gao Q X, et al. *Mater. Lett.*, **2013**,**93**: 28-31
- [29]Xu H, Wang C, Song Y H, et al. *Chem. Eng. J.*, **2014**,**241**: 35-42
- [30]Dong P Y, Wang Y H, Cao B C, et al. *Appl. Catal. B*, **2013**, **132-133**:45-53
- [31]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
- [32]Yeh T F, Chan F F, Hsieh C T, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2011**,**115**:22587-22597
- [33]Yeh T F, Syu J M, Cheng C, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2010**, **20**:2255-2262