

负偏压下 Ag@AgBr/Ni 膜电极光电催化降解罗丹明 B 的性能和机理

李爱昌* 宋 敏 赵莎莎 郭英杰

(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 Ag@AgBr/Ni 表面等离子体薄膜电极,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、光吸收特性进行了表征,在负偏压和可见光作用下,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,采用电化学技术和向溶液中加入活性物种捕获剂的方法对薄膜光电催化降解机理进行了探索。结果表明:最佳工艺下制备的 Ag@AgBr/Ni 膜电极是由表面沉积纳米 Ag 的纳米晶 AgBr 颗粒构成的薄膜,具有显著的表面等离子共振效应。薄膜具有优异的光电催化活性和良好的催化稳定性,在最佳负偏压和可见光照射下反应 12 min,薄膜光电催化罗丹明 B($c=5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)的降解率是多孔 $\text{TiO}_2(\text{P25})/\text{ITO}$ 纳米薄膜的 10.2 倍。相对于未加偏压的光催化,降解率提高了 2.0 倍;在保持薄膜光催化活性基本不变的前提下可循环使用 5 次。电极表面纳米 Ag 粒子的等离子体共振对于光阴极反应(导带反应)的活化作用是光电催化活性提高的重要原因。提出了负偏压下 Ag@AgBr/Ni 表面等离子体薄膜光电催化降解罗丹明 B 的反应机理。

关键词: Ag@AgBr/Ni 薄膜; 表面等离子体共振; 光电催化; 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(2016)09-1543-09

DOI: 10.11862/CJIC.2016.205

Photoelectrocatalytic Property and Reaction Mechanism of Ag@AgBr/Ni Thin Films at Negative Bias for Rhodamine B

LI Ai-Chang* SONG Min ZHAO Sha-Sha GUO Ying-Jie

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

Abstract: Ag@AgBr/Ni thin films plasmonic photocatalyst were prepared by electrochemical method. The surface morphology, phase structure, optical characteristics of the thin films were characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and ultraviolet-visible diffuse reflectance spectroscopy (UV-Vis DRS), respectively. Its photoelectrocatalytic properties and stability at negative bias under visible light were evaluated with rhodamine B (RhB) as a model compound. Using eletrochemical technique and a method of adding active species scavenger to the solution, mechanism of photoelectrocatalytic degradation of the films were explored. The results show that the Ag@AgBr/Ni thin film prepared under optimum condition are composed of AgBr microparticles whose surface has silver nanoparticles with a significant surface plasmon resonance (SPR) effects. The Ag@AgBr/Ni film is photoelectrocatalytically more active than TiO_2/ITO (indium tin oxide) film. At optimum cathodic bias and under visible light irradiation in 12 min, the photoelectrocatalytic degradation rate of Ag@AgBr/Ni film is 10.2 times as much as that of porous TiO_2 (Degussa P25)/ITO film. Compared with no cathodic bias, the photoeletrocatalytic degradation rate of the Ag@AgBr/Ni thin film to RhB is increased by 2.0 times and the thin film has obvious photoelectric synergistic effect. The photoelectrocatalytic activity almost kept unchanged after five recycled experiments. The improvement in photoelectrocatalytic activity for Ag@AgBr/Ni

收稿日期: 2016-03-11。收修改稿日期: 2016-07-31。

河北省科技支撑计划项目(No.11276732)和廊坊师范学院重点科学研究项目(No.LSLZ201501)资助。

*通信联系人。E-mail: aichangli@hotmail.com

thin films could be mainly attributed to the activation of nano Ag particles on the electrode for photocathode reaction (Conduction band reaction) with a significant SPR effects. Furthermore, the photoelectrocatalytic reaction mechanism of Ag@AgBr/Ni thin films for RhB at negative bias was proposed.

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

光催化技术作为环境友好型技术,在环境保护和太阳能利用方面展现出巨大的潜力^[1-3]。TiO₂ 具有高氧化性、化学稳定性、廉价和无毒等特性^[4],被认为是最有价值的光催化剂之一。然而,TiO₂ 仅吸收占阳光 4% 的紫外光,这使其应用受到了限制。因此,开发新型高效的宽波段响应型光催化剂成为最近该领域的研究热点。当前,对可见光驱动的新型光催化剂的研究主要集中在两个方面。一是对 TiO₂ 光催化剂进行修饰改性^[5-6],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^[7-10]。

近几年来,具有表面等离子体共振效应的光催化剂引起了人们极大的兴趣。这种催化剂通过贵金属纳米粒子与可见光相互作用使金属表面产生等离子共振效应,从而表现出催化剂对于可见光强烈的吸收。通过对贵金属纳米粒子的形貌、尺寸等的控制,可以扩展可见光的吸收范围,进而提高光催化活性^[11-12]。当前科学家们研究最多的是 Ag@AgX (X=Cl, Br, I) 光催化剂体系对污染物的降解作用^[13]。

Wang 等^[14-15]以 AgMoO₄ 和 HCl 为原料,通过离子交换法和光致还原法先后合成了 Ag@AgCl 和 Ag@AgBr 等离子体光催化剂。研究表明,催化剂表现出很强的可见光吸收以及较高的光催化活性和稳定性,并且 Ag@AgBr 比 Ag@AgCl 有更高的光催化活性。此后,国内外许多研究小组对 Ag@AgBr 光催化材料相继进行了较深入的研究^[16-18]。

纵观 Ag@AgBr 的研究,当前仍处于粉末催化剂制备、光催化性能和机理探索的初步阶段。从制备方法来说,几乎所有的研究者均用两步法(第一步制备 AgBr,第二步在 AgBr 表面生成适量纳米 Ag),一步法(AgBr 和表面纳米 Ag 同时生成)少见报道^[13]。就催化剂类型来讲,Ag@AgBr 负载型催化剂特别是薄膜负载型催化剂鲜见报道。从研究方法方面,用电化学手段比较系统地对该催化剂进行光电催化性能研究未见报道。此外,对此材料的光催化机制尚未取得一致的认识^[13]。

制备半导体薄膜光电极是非常有价值的工作,它一方面解决催化剂使用后与水分离和回收再利

用的问题,另一方面又可以施加电场,进一步研究催化剂的光电化学性质以及借此为手段探索光催化机理^[19]。赵进才等^[20-23]曾在负偏压和可见光作用下,对 TiO₂ 薄膜电极光电催化降解有机染料的性能和机制进行了深入探索,作者研究组^[24]也研究过(Ni-Mo)/TiO₂ 膜电极在负偏压和可见光照射下光催化降解罗丹明 B 的性质。结果表明,适当的外加负偏压对薄膜光催化剂催化活性的提高有巨大的作用。本工作以金属 Ni 为基底,首次用一步法制备了 Ag@AgBr/Ni 膜电极(这里的一步法特指制备 AgBr 和在 AgBr 表面上形成纳米 Ag 两个步骤同时完成),以罗丹明 B 为模拟污染物,对薄膜在负偏压和可见光作用下光催化降解规律和机理进行探索。旨在一方面了解 Ag@AgBr/Ni 电极在负偏压作用下的光催化降解特性,另一方面为探索光催化降解机理寻找更加有效的研究手段。以表面等离子体光催化剂为膜电极,在负偏压和可见光作用下研究光催化反应的规律和机理,在国内外鲜见报道。

1 实验部分

1.1 Ag@AgBr/Ni 薄膜的制备

实验所用主要化学试剂为 AgNO₃、KCl、海因(C₃H₄N₂O₂)、NaBr 和(NH₄)₃PO₄·3H₂O,均为分析纯。

首先制备 Ag/Ni 薄膜^[25]。用上述试剂制备镀液,溶液组成为 AgNO₃ 17 g·L⁻¹;KCl 9 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(4.0 cm×3.0 cm)作阳极,镍片(1.0 cm×2.0 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 Ag@AgBr/Ni 薄膜。在室内自然光下,以上述 Ag/Ni 薄膜为阳极,不锈钢片为阴极,NaBr 和(NH₄)₃PO₄ 物质的量之比为 3:10 的

混合溶液为电解液进行电解沉积。电解液中 NaBr 的浓度为 $0.12\sim 0.36\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ 溶液的浓度为 $0.4\sim 1.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; 混合液 pH 值为 8.0; 电解电流密度为 $2.5\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$; 沉积时间 $10\sim 20\text{ min}$ 。所制 Ag@AgBr/Ni 薄膜的后处理温度为 $140\text{ }^\circ\text{C}$, 时间为 1 h。本工作所得最佳制备工艺为: 电解液中 NaBr 和 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ 溶液的浓度分别为 0.3 和 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, pH 值为 8.0; 电解电流密度为 $2.5\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$; 沉积时间为 18 min; 后处理条件为温度 $140\text{ }^\circ\text{C}$ 下保温 1 h。最佳工艺下所制 Ag@AgBr/Ni 薄膜的平均厚度为 320 nm。

1.2 参考薄膜的制备

为了说明 Ag@AgBr/Ni 薄膜的光催化活性, 制备多孔 $\text{TiO}_2(\text{P}25)/\text{ITO}$ 和 AgBr/Ni 两种参考薄膜。 $\text{TiO}_2(\text{P}25)/\text{ITO}$ 薄膜按文献^[26]制备, AgBr/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 节所述最佳工艺相同。

1.3 薄膜表征

用日本理学产 D/max-RB 型 X 射线衍射仪 (XRD) 分析薄膜的结构, Cu $K\alpha$ 辐射 ($\lambda=0.154\ 06\text{ nm}$), 掠角为 1° , 工作电压 40 kV, 电流 200 mA, 扫描范围 $10^\circ\sim 90^\circ$ 。Ag 含量由 RIR 法^[27]得到: $X_{\text{Ag}}=I_{\text{Ag}}/(I_{\text{Ag}}+I_{\text{AgBr}}\text{RIR}_{\text{Ag}}/\text{RIR}_{\text{AgBr}})$ 。式中, I_{Ag} 和 I_{AgBr} 分别表示 Ag(111) 和 AgBr(200) 的衍射强度。RIR 值来源于 JCPDS 卡 ($\text{RIR}_{\text{Ag}}=17.99$; $\text{RIR}_{\text{AgBr}}=14.21$)。用德国 ZEISS 公司生产的 MERLIN COMPACT 场发射扫描电镜 (SEM) 观察薄膜的表面形貌 (电压 15 kV)。用英国 Oxford 7426 型能谱仪 (EDS) 测定薄膜表面的组成。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。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)。

1.4 光催化实验

室温 ($25\text{ }^\circ\text{C}$) 下, 将 14 mL 浓度为 $5.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、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 $1.0\text{ cm}\times 2.0\text{ cm}$ 的 Ag@AgBr/Ni 薄膜 (或同尺寸的参考薄膜) 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 $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。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。

1.5 光电催化实验

以 Ag@AgBr/Ni 膜电极为工作电极, Pt 片为辅助电极, 饱和甘汞电极 (saturated calomel electrode, SCE) 为参比电极构成三电极系统, 上述罗丹明 B 溶液中加入 Na_2SO_4 支持电解质, 使 Na_2SO_4 浓度为 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。外加偏压通过 HDV-7 型恒电位仪施加。光电催化使用的可见光及其它条件与光催化实验相同。

2 结果与讨论

2.1 膜电极的 SEM 和 EDS 表征

图 1(a) 是最佳工艺条件下所制备 Ag@AgBr/Ni 膜电极的扫描电子显微镜照片 (SEM)。由图可见, 薄膜由大小不等的不规则颗粒构成, 多数颗粒直径在 $0.5\sim 2\text{ }\mu\text{m}$ 。薄膜表面存在密集的直径约为 $1\sim 2\text{ }\mu\text{m}$ 的孔洞, 这些孔洞多数穿越颗粒, 少数存在于颗粒之间。它们是将银膜电极为 AgBr 过程中析氧副反应引起的。图 1(b) 是图 1(a) 右下角的局部放大图像, 由图可知, 在大颗粒上存在大小不等的直径小于 40 nm 的小颗粒, 它们密集而均匀的分散在大颗粒的

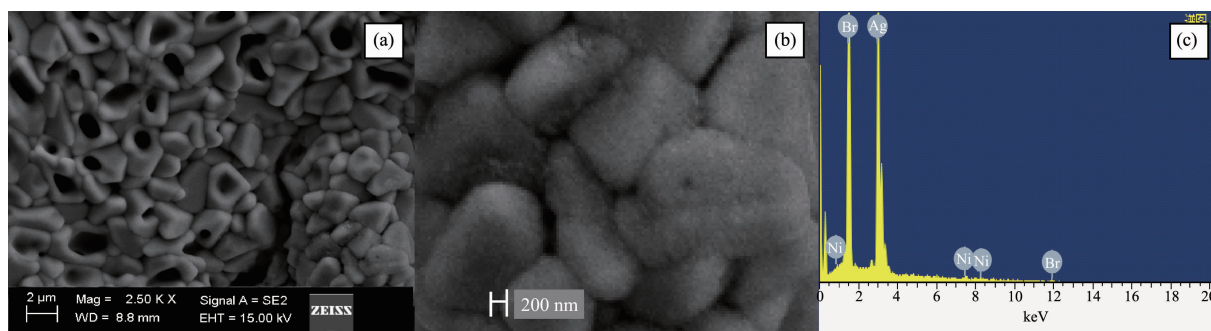


图1 Ag@AgBr/Ni 薄膜的扫描电子显微镜照片和能量色散谱图

Fig.1 Scanning electron microscopy (SEM) photographs and energy dispersive spectrum (EDS) of Ag@AgBr/Ni thin film

表面。根据文献^[27-28],制备过程中 AgBr 在自然光作用下分解生成的纳米 Ag 存在其中。

图 1(c)是上述 Ag@AgBr/Ni 薄膜的能量色散谱图(EDS)。由图可见,薄膜含有 Ag、Br 和 Ni 元素,物质的量分数依次为 52.31%、45.05%和 2.65%。测得的少量 Ni 与薄膜为多孔膜且基底为金属 Ni 相关。

2.2 膜电极的 XRD 测定

图 2(a)是在最佳工艺条件下所制 Ag@AgBr/Ni 薄膜电极的 XRD 图。图中出现 9 个衍射峰,其中衍射峰位 (2θ) 26.50° 、 30.71° 、 44.20° 、 52.43° 、 54.95° 、 64.47° 、 73.26° 、 81.55° ,与属于面心立方晶系的 AgBr 晶体(JCPDS 06-0438)对应。在 $2\theta=38.10^\circ$ 出现的小衍射峰以及连同上述在 44.20° 和 64.47° 出现的 2 个峰与单质 Ag(JCPDS 04-0783)相对应。图 2(b)(插图)是 2θ 在 $37^\circ\sim39^\circ$ 区间放大的 XRD 图,由此图可以看到 Ag(111)晶面在 $2\theta=38.10^\circ$ 的衍射细节。该衍射与文献^[28](支持信息)情况相近。由 RIR 法计算得到的样品中 Ag 的质量分数为 0.92%。依图 2(a)中最大衍射峰用 Scherrer 公式计算薄膜的平均晶粒尺寸为 10.5 nm。此外,谱图中未出现杂质峰。综合上述测定和计算可以判定在最佳工艺下制备的薄膜是由附着少量 Ag 粒子的 AgBr 纳米晶构成的纯净 Ag@AgBr 薄膜。

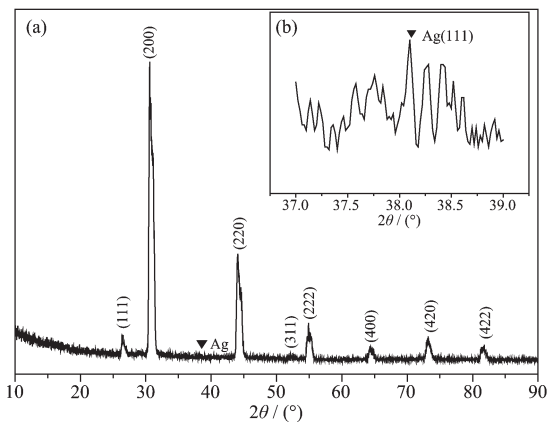


图 2 Ag@AgBr/Ni 薄膜的 X 射线衍射图 (a) 和其局部放大图 (b)

Fig.2 XRD pattern (a) and the magnified XRD pattern (b) of Ag@AgBr/Ni thin film

2.3 膜电极的 DRS 分析

图 3(a)是最佳工艺下所制 Ag@AgBr/Ni 薄膜电极的紫外-可见漫反射吸收光谱(UV-Vis DRS)。由图可见,薄膜在 400~800 nm 波长范围内对可见光有强烈的吸收,且在 510 nm 左右形成吸收峰。此光吸

收情况与文献^[27]相近。依据 DRS 数据以 $(\alpha h\nu)^2$ 对 $h\nu$ 作图可得 AgBr 的带隙能^[29]为 2.56 eV(见插图 3(b)),此值所对应的吸收带边为 484 nm。显然,薄膜在 484~800 nm 范围内的吸收是沉积在 AgBr 上的纳米 Ag 引起的。大量的研究结果表明^[30-31],贵金属 Ag、Au 等纳米粒子在可见光作用下能够表现出表面等离子体共振效应(SPR)。即当入射光的频率与纳米等离子体振荡的固有频率相同时发生耦合共振,此时金属纳米粒子在宏观上表现出对入射光的有效吸收。共振频率依纳米金属粒子的大小和形状不同而不同^[27]。由于在 AgBr 薄膜表面分散着大小不等及形状各异的纳米粒子,因而表现出较宽波段的可见光吸收。

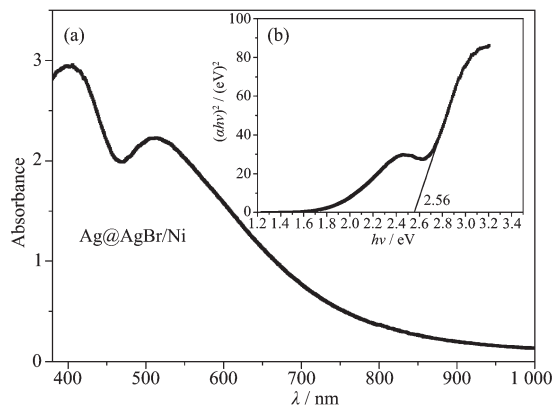


图 3 Ag@AgBr/Ni 薄膜紫外-可见漫反射吸收光谱 (a) 和带隙 (b)

Fig.3 UV-Vis diffuse reflectance spectrum (a) and band gap (b) of Ag@AgBr/Ni thin film

2.4 外加负偏压对 Ag@AgBr/Ni 膜电极光电催化性能的影响

图 4 是在可见光照射下,对 Ag@AgBr/Ni 薄膜施加不同负偏压(阴极偏压)光电催化降解罗丹明 B 的实验结果。由图 4 可见,当负偏压绝对值小于或等于 0.04 V 时,薄膜光电催化活性与光催化活性相差不大;当负偏压绝对值大于 0.04 V 时,薄膜光电催化活性明显大于光催化活性。同时可见,薄膜光电催化活性先随负偏压绝对值的增大而增大,而后又随薄膜负偏压绝对值的增大而减小,偏压为 -0.100 V 时光电催化活性最大,反应 12 min,光电催化的最大降解率为 96.3%,是光催化降解率(32.1%)的 3 倍。关于此变化规律出现的原因,将在 2.9 节详细讨论。

2.5 薄膜电极的光电协同效应

图 5 是在最佳偏压为 -0.100 V 时,Ag@AgBr/Ni

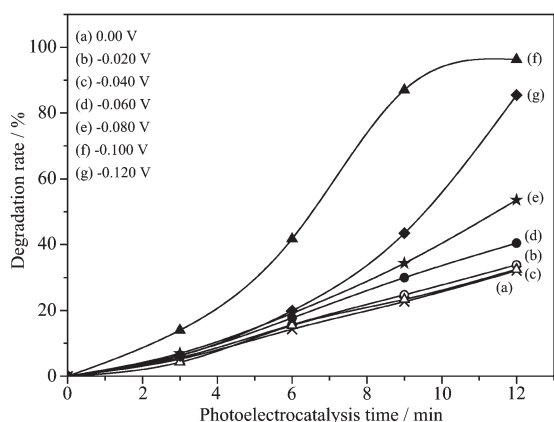
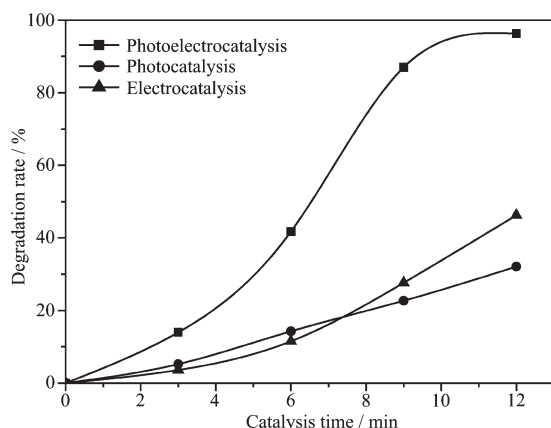


图 4 可见光照射下外加负偏压对 Ag@AgBr/Ni 薄膜光电催化性能的影响

Fig.4 Effects of cathodic bias on photoelectrocatalytic activity of Ag@AgBr/Ni thin film under visible light irradiation



In electrocatalytic and photoelectrocatalytic process, the applied cathodic bias is -0.100 V (Same below)

图 5 Ag@AgBr/Ni 薄膜的光催化、电催化和光电催化性能

Fig.5 Photocatalytic, electrocatalytic and photoelectrocatalytic activity of Ag@AgBr/Ni thin film

膜电极光电催化、光催化和电催化降解罗丹明 B 性能的比较。光催化或光电催化的实验条件仍如 1.4 或 1.5 节所述,电催化除不开启光源外,其它条件与光电催化相同。

由图 5 可见,在整个实验过程中,Ag@AgBr/Ni 膜电极对罗丹明 B 的催化降解表现出突出的光电协同效应。反应 9 min,光催化和电催化的降解率分别为 21.8%和 27.6%,光电催化的降解率为 87.0%,光电催化的降解率是光催化和电催化降解率之和的 1.76 倍。

2.6 不同薄膜光催化活性的比较

为了说明在负偏压下 Ag@AgBr/Ni 薄膜所具有的表面等离子体共振效应和与之密切相关的光电催化活性,本工作将所制薄膜电极与暗态下制备的 AgBr/Ni 薄膜和多孔 $\text{TiO}_2(\text{P25})$ 薄膜电极光电催化降解罗丹明 B 的性能进行了比较。图 6 是上述三电极在最佳负偏压的实验结果,Ag@AgBr/Ni 电极和 AgBr/Ni 电极所施加的偏压均为 -0.100 V , $\text{TiO}_2(\text{P25})$ 薄膜电极所加电压为 -0.400 V ^[24]。由图 6 可见,催化反应 12 min,Ag@AgBr/Ni 膜电极对罗丹明 B 的降解率为 96.3%,是 AgBr/Ni 薄膜降解率 (31.0%)3.1 倍。这个结果说明 Ag@AgBr/Ni 薄膜上的纳米 Ag 及其产生的表面等离子体共振对于光催化活性的提高有十分显著的作用。由图还可看到,光电催化 12 min, $\text{TiO}_2(\text{P25})$ 薄膜的降解率为 9.47%,即 Ag@AgBr/Ni 电极的最佳催化降解活性是 $\text{TiO}_2(\text{P25})$ 电极最佳活性的 10.2 倍。这说明负偏压下的 Ag@AgBr/Ni 电极具有非凡的光电催化活性。

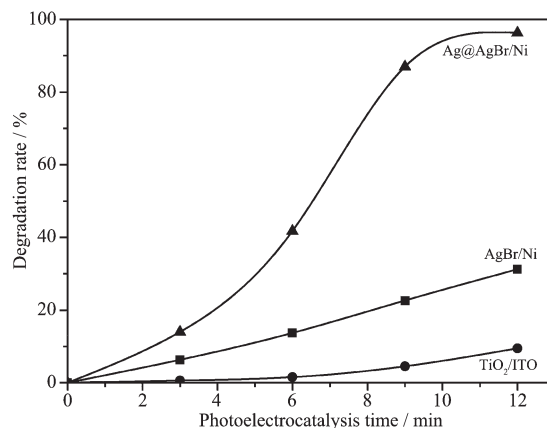


图 6 不同薄膜电极光电催化性能的比较

Fig.6 Dependence of rhodamine B degradation rate on the nature of thin film electrode

2.7 光电催化反应中罗丹明 B 的 UV-Vis 吸收光谱

图 7 是罗丹明 B(RhB)在光电催化(偏压为 -0.100 V)降解过程中的紫外-可见吸收光谱。由图可见,在 Ag@AgBr/Ni 薄膜作用下,最大吸收峰随反应时间的延长依次降低,且峰位没有变化。这说明此反应系统中苯环的开环分解反应占主导地位,脱乙基反应处于次要位置^[32]。此外,由图还看到,在紫外区的所有吸收峰均随反应时间增长而明显降低,光催化 12 min,除在 257 nm 处有一小的吸收峰外,在此区域已看不到明显的吸收峰。这说明降解过程

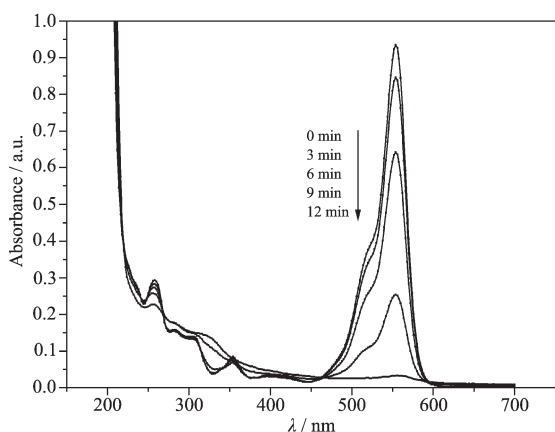


图 7 罗丹明 B 降解过程中的 UV-Vis 吸收光谱

Fig.7 UV-Vis absorption spectra in the process of rhodamine B degradation

中生成的有机小分子(包括小分子苯的衍生物)已几乎全部被降解^[32]。

2.8 Ag@AgBr/Ni 膜电极的光电催化稳定性

为了测定负偏压下 Ag@AgBr/Ni 薄膜的光催化稳定性,进行光电催化循环实验。每一个循环光催化时间为 12 min,一个循环完成后直接把薄膜放入初始浓度为 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、pH 值为 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。实验中所施加的偏压为 -0.100 V ,其它光电催化实验条件与 1.5 节相同。

图 8 表示各次循环的终结降解率随循环次数的变化。由图可知,在 1~5 次循环中,终结降解率只有很小的变动,基本稳定在 96%左右。表明负偏压作用下 Ag@AgBr/Ni 膜电极有良好的光催化稳定性。

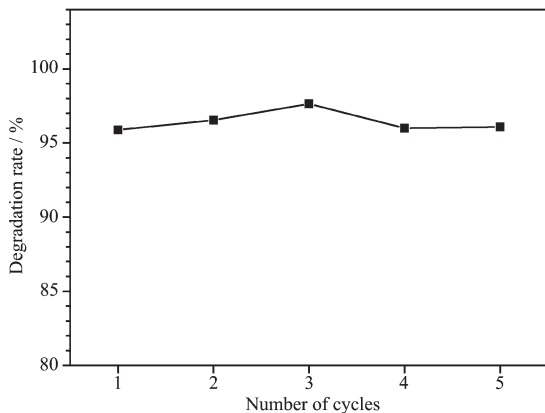


图 8 Ag@AgBr/Ni 薄膜光电催化循环实验曲线

Fig.8 Cycling runs of Ag@AgBr/Ni thin film for the photoelectrocatalytic degradation of Rhodamine B

2.9 Ag@AgBr/Ni 膜电极的光电催化机理

2.9.1 正偏压对 Ag@AgBr/Ni 膜电极光电催化性能的影响

图 9 是外加阳极偏压对薄膜电极光催化降解活性的影响。图中纵轴表示反应时间为 12 min 时 RhB 的降解率。由图可见,除外加偏压为 0.080 V 时 RhB 的光电催化降解率(35.7%)稍大于不加偏压的光催化降解率(32.1%)以外,其它偏压下光电催化降解率明显小于光催化降解率。图中曲线大致可分为三段,第一段是 $0.0 \sim 0.020 \text{ V}$ 的左端部分,降解率由 32.1%大幅度降低至 17.1%,这说明薄膜光催化 RhB 的主要活性物种是阴极活性物种(导带上产生的活性物种),而非阳极物种(价带上生成的物种)^[19],换言之,空穴(p^+)不可能是 Ag@AgBr/Ni 薄膜光催化反应的主要活性物种。第二段曲线是偏压由 $0.020 \sim 0.080 \text{ V}$ 的中间部分,染料降解率随外加偏压的增加而缓慢增加。这是由于此时的光阴极反应(导带反应)已经基本停止,随着正偏压的增加, p^+ 浓度增加,从而使光阳极反应(价带反应)的速度有所增加所致。但是需要注意的是,此时的降解率很小(小于或稍大于光催化降解率),这进一步说明阴极活性物种的活性大于阳极活性物种。至于出现第三段曲线($0.080 \sim 0.2000 \text{ V}$)的原因,可能是在较大正偏压下 Ag@AgBr/Ni 氧化为 AgBr/Ni 造成的。总之,对于 Ag@AgBr/Ni 光催化降解 RhB 而言, p^+ 不是主要活性物种。

2.9.2 影响 Ag@AgBr/Ni 膜电极光催化活性因素的分析

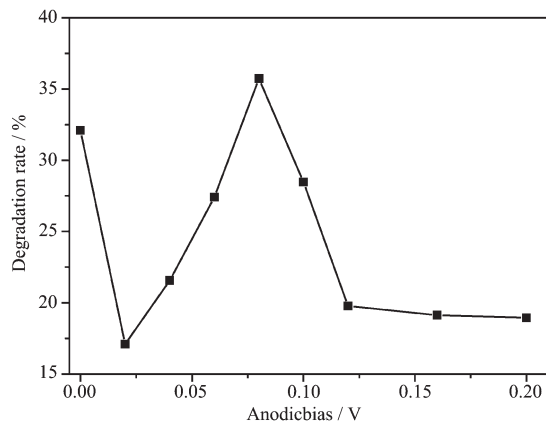
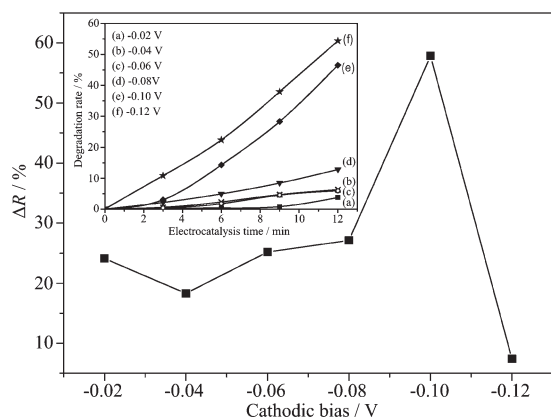


图 9 外加正偏压对 Ag@AgBr/Ni 薄膜光电催化性能的影响

Fig.9 Effects of anodic bias on photoelectrocatalytic activity of Ag@AgBr/Ni thin film under visible light irradiation

由上述 3.9.1 节知道,对于薄膜光催化 RhB 系统,阴极活性物种的活性远远大于阳极活性物种,或者说在负偏压下 p^+ 及其衍生物的降解作用可以忽略不计。按如此的推理,在关闭光源的电解反应中应该存在 RhB 的降解率随负偏压绝对值的增大而增大的规律,本工作证实了这个结果,见图 10 中的插图。容易理解,这是电极表面阴极活性氧化物浓度随电极负偏压绝对值的增大而增大的缘故。那么为什么在可见光辐射下会出现图 4 所示的不同规律(即降解率先随负偏压绝对值的增大而增大而后又随负



ΔR show the difference of the degradation rate between the photoelectrochemical reaction and the corresponding electrolysis reaction. Inset is the change of the electrolytic degradation rate with time under different negative bias voltage

图 10 罗丹明 B 的电势扫描曲线

Fig.10 Cathodic bias scanning experiments of dye RhB from -0.020 V to -0.120 V

偏压绝对值的增加而减小)呢?这可能是被降解物在这两种情况下有不同的存在形式引起的。

按现阶段人们对 Ag@AgBr 光催化降解反应的认识^[13,33],在可见光照射下,Ag@AgBr 和 RhB 均被激发,AgBr 价带电子跃迁至导带,空穴留在价带中,导带电子快速转移至发生等离子体共振效应的纳米 Ag 中,并与溶解氧作用生成 $O_2^{\cdot-}$ 及其衍生氧化活性物种;激发态的 RhB^* 向 AgBr 导带中注入光电子而本身解离生成 RhB^+ 正离子自由基 ($RhB^* \rightarrow RhB^+ + e^-$)。这意味着在光电催化(或光催化)反应体系中存在罗丹明 B 正离子自由基 RhB^+ ,而在电催化体系中不存在。

为了深入探索光电催化 RhB 的机制,本工作在一定负偏压范围内对在有可见光照射和无光照射条件下的降解实验进行了定量对比研究。图 10 是反应时间为 9 min 时的情况,图中纵坐标 ΔR 是光电

催化和电催化的降解率之差。由图可见, ΔR 先随外加负偏压绝对值的增加而增加,而后又随偏压绝对值的增加而减小,在偏压为 -0.100 V 达到最大值。此偏压与图 4 所得最佳负偏压相同。

文献^[20]和我们以前的工作^[24,26,34]都表明,光催化降解罗丹明 B 反应系统中,罗丹明 B 正离子自由基(RhB^+)与超氧负离子自由基($O_2^{\cdot-}$)或羟基自由基($\cdot OH$)的反应是较快速的反应,而罗丹明 B(RhB)与 $O_2^{\cdot-}$ 或 $\cdot OH$ 的反应是慢反应。当负偏压绝对值较小时,尽管此时两反应系统中参与反应的罗丹明 B 有不同形式,但是电极附近活性氧化物的浓度较小,因而两者的降解率之差 ΔR 较小;当负偏压绝对值较大时,由于对 $RhB^* \rightarrow RhB^+ + e^-$ 的反应的阻碍作用很大,故两反应系统中参与降解反应的罗丹明 B 均主要以 RhB 形式存在,因而两者的 ΔR 也较小;只有偏压适中时,不仅参与降解反应的染料以不同的形式存在,而且电极附近活性氧化物浓度较大,因而有明显的降解率之差。这也是光电催化反应之所以出现最佳外加负偏差的本质所在。简言之,图 10 的结果可以证明,罗丹明 B 通过正离子自由基 RhB^+ 与阴极活性氧化物作用而被降解是 Ag@AgBr/Ni 薄膜光电催化(或光催化)的主要反应途径。

2.9.3 反应体系中主要活性物种的测定

图 11 是在最佳负偏压为 -0.100 V 下,加入不同活性物种捕获剂对膜电极光催化降解 RhB 反应活性的影响。实验中以甲醇为空穴(p^+)捕获剂,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($O_2^{\cdot-}$)捕获剂,各种捕获剂在反应系统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 $1.04 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。由图 11 可见,向溶液中加入 $O_2^{\cdot-}$ 捕获剂,使罗丹明 B 的降解率大幅度降低(曲线 d),与不加任何捕获剂的曲线(a)相比,光催化降解 9 min,降解率由 87.0%降低为 17.0%,说明 $O_2^{\cdot-}$ 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,RhB 降解率随催化时间的变化如曲线 (b) 所示。光催化 9 min,降解率为 48.0%,与不加任何捕获剂的系统相比虽然有较大幅度的降低,但远不如向溶液中加入 $O_2^{\cdot-}$ 捕获剂的系统。这说明 $\cdot OH$ 也是降解罗丹明 B 的主要活性氧化物种,但其催化活性不如 $O_2^{\cdot-}$ 。曲线(c)是向溶液中加入 p^+ 捕获剂的实验结果。光电催化 9 min,降解率明显降低至 31.8%,似乎 p^+ 也是光电催化 RhB 的主要活性物种。若果真如此,这与

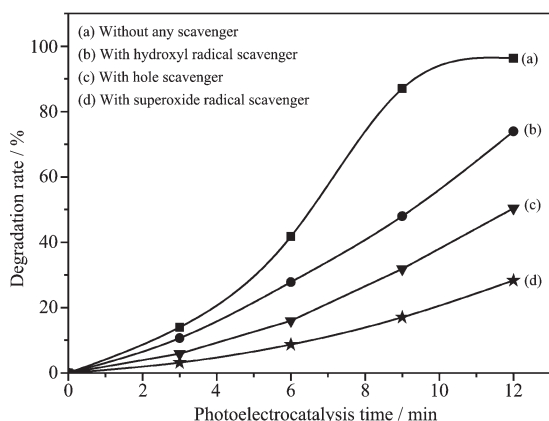


图 11 不同捕获剂对 Ag@AgBr/Ni 薄膜光电催化活性的影响

Fig.11 Effects of different scavengers on the photoelectrocatalytic activity of Ag@AgBr/Ni thin film (Applied cathodic bias is -0.10 V)

2.9.1 节否定 p^+ 是活性物种的结论相矛盾。事实上, 图 11(c) 线的规律可用图 4 的结果进行解释。由图 4 可知, 电极偏压从 $-0.100 \sim -0.120$ V, 光催化活性显著降低, 光催化 9 min, 降解率从 87.0% 下降至 43.4%。容易理解, 在恒定电极偏压为 -0.100 V 时加入空穴捕获剂(图 11), 与不加空穴捕获剂条件下由偏压为 -0.100 V 继续负移偏压(图 4)的作用是相同的, 因而会出现图 11 中加入空穴捕获剂后罗丹明 B 降解率明显降低的结果。显然, 图 11 的结果不仅不能说明空穴是光电催化降解反应的主要活性物种, 而且进一步证实了在光电催化降解染料的过程中, 染料正离子自由基的存在有重要作用。

2.9.4 负偏压下 Ag@AgBr/Ni 电极光电催化机理

综上所述, $O_2^{\cdot-}$ 和 $\cdot OH$ 是负偏压下 Ag@AgBr/Ni 膜电极光催化降解 RhB 主要活性物种, 且 $O_2^{\cdot-}$ 的催化活性远大于 $\cdot OH$ 。 p^+ 不是该反应的主要活性物种。罗丹明 B 通过正离子自由基 $RhB^{\cdot+}$ 与阴极活性氧化物作用而被降解是光电催化的主要反应途径。Ag@AgBr/Ni 膜电极具有显著的光电协同效应和非凡的光电催化活性, 此性能与电极表面纳米 Ag 的等离子体共振效应密切相关。综合上述探索结果和当前人们的认识^[15,35],

提出以下负偏压和可见光作用下 Ag@AgBr/Ni 膜电极光催化 RhB 的降解机理。



上述(1)式和(2)式分别表示 AgBr 和 RhB 在可见光辐射下被激发, 且 AgBr 表面上的纳米 Ag 处于表面等离子体共振状态。(3)式表示激发态的 RhB 发生电离, 电子注入到 AgBr 导带上。(4)式表示光电子由 AgBr 导带转移至纳米 Ag 中, (5)式意在说明在负偏压下电子由外电路进入纳米 Ag 中。(10)式表示 AgBr 中的光生价带空穴将其界面上的 Br^- 氧化为溴原子, (11)式表明生成的溴原子将 RhB 降解。由于(10)式表示的反应很慢^[9], 使之成为光阳极反应的速控步, 结果造成后续步骤(11)的反应速率很小, 从而使 p^+ 表现出极小的反应活性。

3 结 论

用电化学方法制备了 Ag@AgBr/Ni 表面等离子体膜电极。在负偏压和可见光作用下, 膜电极具有优异的光电催化活性和突出的光电协同效应。在最佳偏压下, 所制薄膜对罗丹明 B 的降解率是多孔 $TiO_2(P25)/ITO$ 薄膜的 10.2 倍; 相对于未加偏压的光催化, 降解率提高了 2.0 倍。膜电极的光电催化活性来源于价带光阴极, 是电极表面纳米 Ag 的表面等离子体共振作用引起的。用光电化学和电化学相结合之技术可以有效地研究可见光催化降解染料的反应机理。

参考文献:

- [1] Tong H, Ouyang S, Bi Y, et al. *Adv. Mater.*, **2012**, *24*(2):229-251
- [2] 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
- [3] Zhang J, Wu Y, Xing M, et al. *Energy Environ. Sci.*, **2010**, *3*:715-726
- [4] Addamo M, Augugliaro V, García-López E, et al. *Catal. Today*, **2005**, *107/108*:612-618
- [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**(1):116-119
- [7] Wang P, Huang B, Dai Y, et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2012**,**14**:9813-9825
- [8] Wang Z, Liu Y, Huang B, et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2014**,**16**:2758-2774
- [9] Lou Z, Wang Z, Huang B, et al. *ChemCatChem*, **2014**,**6**:2456-2476
- [10] Tong H, Ouyang S, Bi Y, et al. *Adv. Mater.*, **2012**,**24**:229-251
- [11] Burda C, Chen X, Narayanan R, et al. *Chem. Rev.*, **2005**, **105**(4):1025-1102
- [12] Brus L. *Acc. Chem. Res.*, **2008**,**41**(12):1742-1749
- [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, Qin X Y, et al. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2008**,**47**:7931-7933
- [15] Wang P, Huang B B, Zhang X Y, et al. *Chem. Eur. J.*, **2009**, **15**:1821-1824
- [16] Zhu M S, Chen P L, Liu M H. *ACS Nano*, **2011**,**5**(6):4529-4536
- [17] Kuai L, Geng B Y, Chen X T, et al. *Langmuir*, **2010**,**26**(24): 18723-18727
- [18] AN Wei-Jia(安伟佳), LIU Li(刘利), LI XIN-Lei(李忻樞), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2015**,**31**(2): 329-337
- [19] LENG Wen-Hua(冷文华), ZHU Hong-Qiao(朱红乔). *J. Electrochem.*(电化学), **2013**,**19**(5):437-443
- [20] YANG Juan(杨娟), DAI Jun(戴俊), ZAO Jin-Cai(赵进才), et al. *Chin. Sci. Bull.*(科学通报), **2009**,**54**:2196-2204
- [21] Yang J, Chen C, Ji H, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2005**,**109**: 21900-21907
- [22] YANG Juan(杨娟), MIU Juan(缪娟), DAI Jun(戴俊), et al. *J. Henan Polytechnic Univ.*(河南理工大学学报), **2010**,**29**: 259-265
- [23] JI Hong-Wei(籍宏伟), MA Wan-Hong(马万红), HUANG Ying-Ying(黄应平), et al. *Chin. Sci. Bull.*(科学通报), **2003**, **48**:2199-2204
- [24] 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
- [25] YANG Yong-Biao(杨勇彪), ZHANG Zheng-Fu(张正富), CHEN Qing-Hua(陈庆华), et al. *Yunnan Metallurge*(云南冶金), **2004**,**33**(4):20-22
- [26] 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
- [27] Wang D, Duan Y, Luo Q, et al. *Desalination*, **2011**,**270**:174-180
- [28] Zhu M, Chen P, Liu M. *Langmuir*, **2012**,**28**:3385-3390
- [29] 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**(5):452-458
- [30] Zhou X, Liu G, Yu J, et al. *J. Mater. Chem.*, **2012**,**22**:21337-21354
- [31] Rycenga M, Cobley C M, Zeng J, et al. *Chem. Rev.*, **2011**, **111**:3669-3712
- [32] LIU Hua-Jun(刘华俊), PENG Tian-You(彭天佑), PENG Zheng-He(彭正合), et al. *J. Wuhan Univ.: Nat. Sci. Ed.*(武汉大学学报:理学版), **2007**,**53**(2):127-132
- [33] NIE Long-Hui(聂龙辉), HUANG Zheng-Qing(黄征青), XU Hong-Tao(徐洪涛), et al. *Chin. J. Catal.*(催化学报), **2012**,**33** (7):1209-1216
- [34] 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
- [35] 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