



电化学共沉积制备可见光高催化活性 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{CNTs}/\text{Ni}$ 复合薄膜

赵 娣, 段召娟, 郭风华, 魏 磊, 马麦霞, 傅 丽, 李爱昌

(廊坊师范学院 化学与材料科学学院, 廊坊 065000)

摘 要: 采用电化学共沉积法制备了 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{CNTs}/\text{Ni}$ 复合薄膜, 运用扫描电子显微镜(SEM)、X 射线衍射(XRD)、拉曼光谱、紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis DRS)对其进行了形貌和结构特性的分析, 在可见光下分别考察了复合薄膜光催化降解罗丹明 B 和刚果红的性能。结果表明, 最佳工艺制备的 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{CNTs}/\text{Ni}$ 复合薄膜最外层为大小均匀的 Ag_3PO_4 球形颗粒, 平均粒径为 20~30 nm, 而在其内层则为 Ag_3PO_4 和 CNTs 交错的网状结构。 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{CNTs}/\text{Ni}$ 复合薄膜的光催化活性和稳定性均明显优于纯 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 薄膜, 且光催化降解罗丹明 B 的速率常数是纯 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 薄膜的 2.14 倍。这都归因于 CNTs 的高导电性及其与 Ag_3PO_4 良好的协同效应, 有效地促进了光生电子与空穴的分离。

关键词: $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{CNTs}/\text{Ni}$ 复合薄膜; 电化学共沉积; 光催化; 罗丹明 B; 反应机理

文章编号: 1004-0609(2018)-11-2266-08

中图分类号: O643, TG 146.3

文献标志码: A

近年来, 银基半导体由于其显著的可见光吸收能力和高效地光催化降解能力而备受关注^[1-2]。如 Ag_3PO_4 ^[3-6]、 $\text{AgCl}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ ^[7]、 $\text{Ag}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ ^[8-9]、 $\text{Ag}@\text{AgBr}$ ^[10-12]和 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ ^[13-16]等都表现出了优异的光催化活性。然而银基光催化剂的稳定性较差, 长时间的光照会使其迅速变色, 光催化性能也会逐渐下降, 而大量贵金属 Ag 的消耗无疑会增加运行成本, 使其大规模应用受到了限制^[13]。因此, 如何扩展已有的光催化剂对太阳光的吸收范围, 增强催化剂的稳定性以及解决催化剂回收再利用等问题, 已经成为目前光催化领域的研究焦点。

碳纳米管(Carbon nanotubes, CNTs)具有独特的一维管状结构、大的比表面积、超强的热稳定性和良好的导电性能(功函数为 4.18 eV, 是电子的良好受体), 其特殊的导带和价带结构能促使光生电子-空穴更好的传输与分离^[17-19], 且价廉、耐腐蚀。将 Ag_3PO_4 和碳纳米管复合有望表现出比纯 Ag_3PO_4 更优异的性能。XU 等^[20]采用两步法制备了 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{CNTs}$ 复合光催化剂, 结果表明, 由于加入了性能优异、具有大比表面积的碳纳米管, 提高了催化剂的吸光能力, 使复合光催化剂的吸收带边明显红移, 同时其光催化降解能力

和稳定性也明显加强。将 CNTs 与 Ag_3PO_4 复合一方面利用 CNTs 良好的导电性能, 可使光生电子沿 CNTs 一维方向快速传递, 降低光生电子-空穴对的复合几率, 提高 Ag_3PO_4 的量子效率; 另一方面, CNTs 可作为分散模板有效地抑制 Ag_3PO_4 纳米颗粒的团聚, 增加催化剂与体系的接触面积, 同时 CNTs 有较大的比表面积和特殊的孔结构, 可以对污染物和降解的中间产物进行富集, 使降解物与光催化剂充分接触, 有望提高降解率并减少二次污染。然而, 目前制备的 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{CNTs}$ 复合材料多数以粉体形式存在^[20-23], 这就存在着光催化剂使用后怎样和水分离以及回收再利用等方面的问题。因此, 制备稳定性强, 催化活性高的 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{CNTs}$ 薄膜催化剂就成为了一项很有意义的工作^[13]。

本文作用采用电化学方法将 Ag_3PO_4 和 CNTs 共沉积于金属 Ni 上, 从而制得 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{CNTs}/\text{Ni}$ 复合薄膜。分别采用阳离子染料罗丹明 B 和阴离子染料刚果红作为模拟污染物研究该薄膜在可见光下的光催化活性和动力学性质, 通过循环实验研究复合薄膜的稳定性, 并对其光催化降解机理进行了初步的探索。

基金项目: 河北省高等学校科学技术研究青年基金项目(QN2017128); 河北省自然科学基金青年项目(B2017408042)

收稿日期: 2017-09-05; 修订日期: 2018-01-08

通信作者: 赵 娣, 讲师, 硕士; 电话: 0316-2188370; E-mail: xin-yin841006@163.com

1 实验

1.1 CNTs 的酸处理

称取 1.0000 g 多壁碳纳米管(纯度 $>97\%$ (质量分数), 管径为 10~20 nm, 长为 5~15 μm , 深圳纳米港有限公司)置于装有 98%(质量分数)的浓硫酸与 65%(质量分数)的浓 HNO_3 的三颈瓶中(98%浓硫酸与 65%浓 HNO_3 的体积比为 4:1), 在 140 $^\circ\text{C}$ 下回流煮沸 40 min, 停火冷却至室温。然后用去离子水抽滤, 直到滤液 $\text{pH}=7$ 。滤得粉末用去离子水定容于 250 mL 容量瓶中。

1.2 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{CNTs}/\text{Ni}$ 复合薄膜的制备

首先制备 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制备^[6]。然后一步将 Ag_3PO_4 和 CNTs 共沉积于 Ni 基底上。具体做法为: 将 Ag/Ni 薄膜电极作阳极, 不锈钢片为阴极, 以 0.8 mol/L, $\text{pH}=8.0$ 的 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ 和一定浓度的 CNTs 悬浊液为电解液, 通过改变共沉积的电流密度、CNTs 悬浊液浓度、共沉积时间及后处理温度探究最佳制备工艺。最终得到该复合薄膜的最佳制备工艺: CNTs 悬浊液的浓度为 1.25 g/L; 共沉积电流密度为 2 mA/cm^2 ; 共沉积时间为 30 s。后处理条件为温度 140 $^\circ\text{C}$ 下保温 1 h。

1.3 薄膜的表征

用 2500 (SDD) 型 X 射线衍射仪(XRD, 日本 Rigaku)表征薄膜的晶型结构, $\text{Cu K}\alpha$ 辐射($\lambda=0.15406$ nm), 工作电压 40 kV, 电流 200 mA, 扫描范围 $10^\circ\sim 90^\circ$, 掠角为 1° 。用 SUPRA55 型高分辨场发射扫描电镜(SEM, 德国 ZEISS)表征薄膜的微观形貌(电压 3 kV)。用 X-Max^N 型能谱仪(EDS, 日本 HORIBA)测定薄膜表面的组成。用 UV-2550 型紫外-可见-近红外分光光度计测定紫外-可见吸收和漫反射光谱(UV-Vis DRS, 日本 SHIMADZU), 以标准 BaSO_4 为参照。采用 JY HR-800 型显微激光拉曼光谱仪(Raman, 日本 HORIBA)分析薄膜的组成, 激发波长为 514 nm。

1.4 光催化实验

使用 10 mL 浓度为 2 mg/L、 $\text{pH}=7$ 的罗丹明 B 溶液(或同体积浓度为 20 mg/L 的刚果红溶液, 最大吸收波长 $\lambda_{\text{max}}=497$ nm)作为模拟污染物, $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{CNTs}/\text{Ni}$ 复合薄膜(尺寸为 1.0 cm $\times$ 2.0 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, 进行光催化活性实验。具体实验条件同本实验室的前期报道, 详见文献[13]。

2 结果与讨论

2.1 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{CNTs}/\text{Ni}$ 复合薄膜的 SEM 和 EDS 表征

图 1(a)所示为最佳制备条件下 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{CNTs}/\text{Ni}$ 复合薄膜的 SEM 像。从图 1(a)可以看出, $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{CNTs}/\text{Ni}$ 薄膜的表面由球状颗粒组成, 平均粒

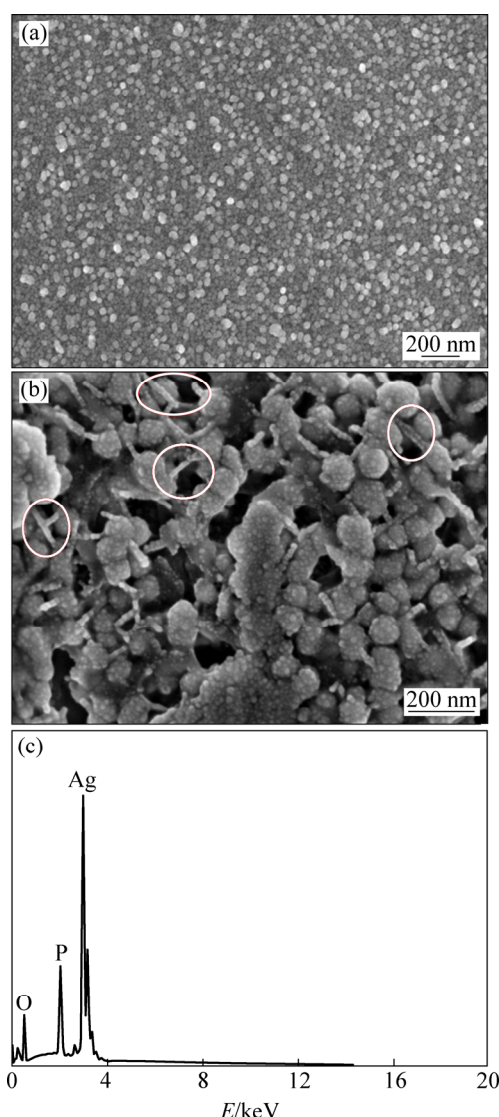


图 1 薄膜的 SEM 像和 EDS 谱

Fig. 1 SEM images and EDS spectrum of thin films: (a) SEM image, $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{CNTs}/\text{Ni}$ thin film, optimal preparation conditions; (b) SEM image, preparation conditions of co-deposition time with 10 s; (c) EDS spectrum, optimal preparation condition

径为 20~30 nm, 与文献[13]报道 Ag_3PO_4 薄膜相比粒径小且均匀, 图中无可辨认的 CNTs 的形貌。为了揭示碳纳米管在复合薄膜的存在状态, 制备了共沉积时间为 10 s 的复合薄膜, 其形貌如图 1(b)所示。由图 1(b)可清晰地看见 CNTs 的存在(图中管状物), 此时薄膜呈现 CNTs 与 Ag_3PO_4 共建的网状结构, CNTs 相当于该网状结构的支撑材料, 而这种网状结构增大了薄膜的比表面积, 同时有望增加薄膜的稳定性能。另外, 由此可推测, CNTs 的沉积主要是在共沉积的初始阶段, 而随着共沉积时间的延长, 主要发生的则是 Ag_3PO_4 纳米颗粒的沉积, 并覆盖在网状结构之上, 因而最佳工艺下的 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{CNTs}/\text{Ni}$ 薄膜即为如图 1(a)所示的平整的均匀的表面结构。图 1(c)所示为最优制备条件下 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{CNTs}/\text{Ni}$ 复合薄膜的 EDS 谱, 从图 1(c)中可以清楚看到 Ag、P、O、C 元素的峰。

2.2 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{CNTs}/\text{Ni}$ 薄膜和 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 薄膜的 XRD 表征

图 2 所示为 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{CNTs}/\text{Ni}$ 复合薄膜和 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 薄膜的 XRD 谱。 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 薄膜的 XRD 谱中出现了 Ag_3PO_4 立方晶系的特征衍射峰(No. 06-0505), 除此之外, 图中 Ag 的衍射峰(No. 04-0783)为制备时内层未被氧化的单质银所致^[13]。两图相比可以看出, 在 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{CNTs}/\text{Ni}$ 复合薄膜的 XRD 谱中同样出现了 Ag_3PO_4 的特征衍射峰, 但峰强度均有所减弱, 同时在 $2\theta = 26.06^\circ$ 处出现了 CNTs 的特征弥散峰, 但由于 CNTs 在此薄膜中含量很少, 因而峰强很小。而由于 CNTs 在 $2\theta = 43.4^\circ$ 的衍射峰太弱, 因而未被检测出。

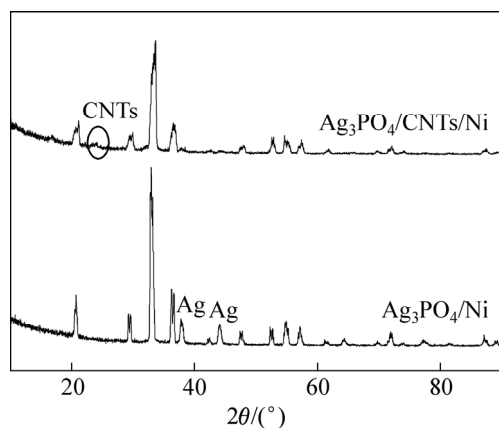


图 2 薄膜的 XRD 谱

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

2.3 薄膜的 Raman 谱图表征

图 3 所示为 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 薄膜和 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{CNTs}/\text{Ni}$ 复合薄膜的 Raman 谱。由 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 薄膜的 Raman 谱图可以看出在位移分别为 337、553、911 和 1005 cm^{-1} 处均出现了明显的峰型, 这是 Ag_3PO_4 的主要特征峰, 其中, 位移 337 cm^{-1} 处为 $(\text{PO}_4)^{3-}$ 四面体的弯曲振动峰, 553 cm^{-1} 处为 P—O—P 键的对称伸缩振动峰, 911 cm^{-1} 处为 $(\text{PO}_4)^{3-}$ 的对称伸缩振动峰, 1005 cm^{-1} 处的宽峰则是由终端氧沿磷酸链的振动产生的峰。由 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{CNTs}/\text{Ni}$ 复合薄膜的 Raman 图可以看到, 图中除了存在 Ag_3PO_4 的这 4 个特征峰以外, 在 1330 cm^{-1} 和 1575 cm^{-1} 还出现了两个较强宽峰, 这分别为 CNTs 中 D 谱带和 G 谱带的特征峰, 其中 D 谱带对应于无定形碳(sp^3), G 谱带对应于石墨碳原子(sp^2)。这进一步证实了复合薄膜中 CNTs 的存在。但与纯 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 薄膜相比, 在位移为 337 和 553 cm^{-1} 两处的峰强有所减弱, 而 1005 cm^{-1} 处的峰强则略有增强, 这可能是由于 CNTs 和 Ag_3PO_4 之间强的相互作用引起的^[24]。

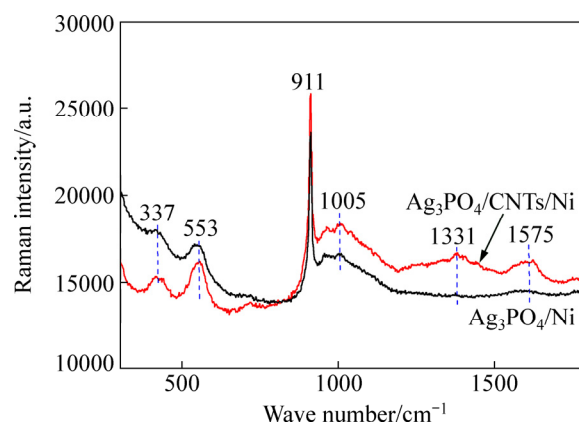


图 3 薄膜的 Raman 谱

Fig. 3 Raman spectra of $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{CNTs}/\text{Ni}$ and $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ thin films

2.4 薄膜的 UV-Vis DRS 光谱图表征

图 4(a)所示为 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 薄膜和 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{CNTs}/\text{Ni}$ 复合薄膜的紫外可见漫反射谱。由图 4(a)可见, $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{CNTs}/\text{Ni}$ 复合薄膜与 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 薄膜相比, 其在紫外和可见光区的吸光性能都有明显提高, 这有利于充分利用可见光, 对光催化过程的形成起到促进作用, 而这都归因于 CNTs 是良好的捕光材料。根据公式:

$$(Ah\nu)^2 = h\nu - E_g \quad (1)$$

式中: h 、 ν 、 E_g 和 A 分别为普朗克常数、被吸收光波频率、半导体的带隙能和吸光度。用 $(Ah\nu)^2$ 对 $h\nu$ 作图(见图 4(b))可得到 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 和 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{CNTs}/\text{Ni}$ 复合

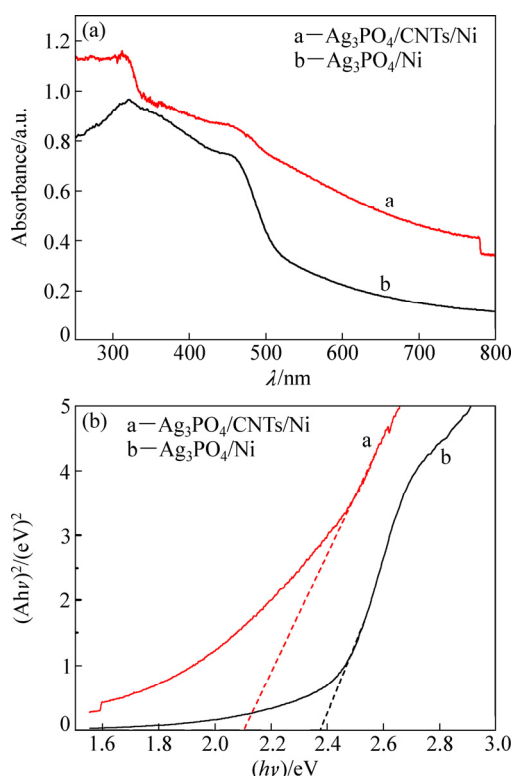


图 4 薄膜的 DRS 谱和带隙

Fig. 4 DRS spectra (a) and band gap energies (b) of thin films

薄膜的带隙能分别为 2.38 eV 和 2.10 eV, 这与文献[20]报道基本一致。

2.5 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{CNTs}/\text{Ni}$ 薄膜的光催化活性

图 5(a)和(b)所示为 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{CNTs}/\text{Ni}$ 复合薄膜与 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 薄膜在可见光下光催化阳离子染料罗丹明 B 的降解率随反应时间的变化(图 5(b)所示为复合薄膜降解罗丹明 B 的紫外可见吸收光谱图)。由图 5 可以看出, $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{CNTs}/\text{Ni}$ 复合薄膜光催化降解罗丹明 B 60 min 后, 降解率可达 91.2%, 是 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 薄膜(64.17%)的 1.42 倍。由图 5(b)可以看到, 罗丹明 B 的最大吸收峰随反应时间的延长明显降低, 峰位基本没有变化(550 nm 附近), 在光催化 60 min 后罗丹明 B 基本被完全降解。

为了更好地体现复合薄膜的光催化性能, 对阴离子染料刚果红也做了光催化测试, 结果如图 5(c)所示。(图 5(d)所示为复合薄膜降解刚果红的紫外可见吸收光谱图)。由图 5(c)和(d)可以看出, 在光催化降解 60 min 时, $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{CNTs}/\text{Ni}$ 复合薄膜对刚果红的降解率可达 89.6%, 同样, 与纯 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 薄膜(78.95%)相比, 降解率提高了 10%。说明该薄膜对于刚果红也具有良好的可见光催化活性。

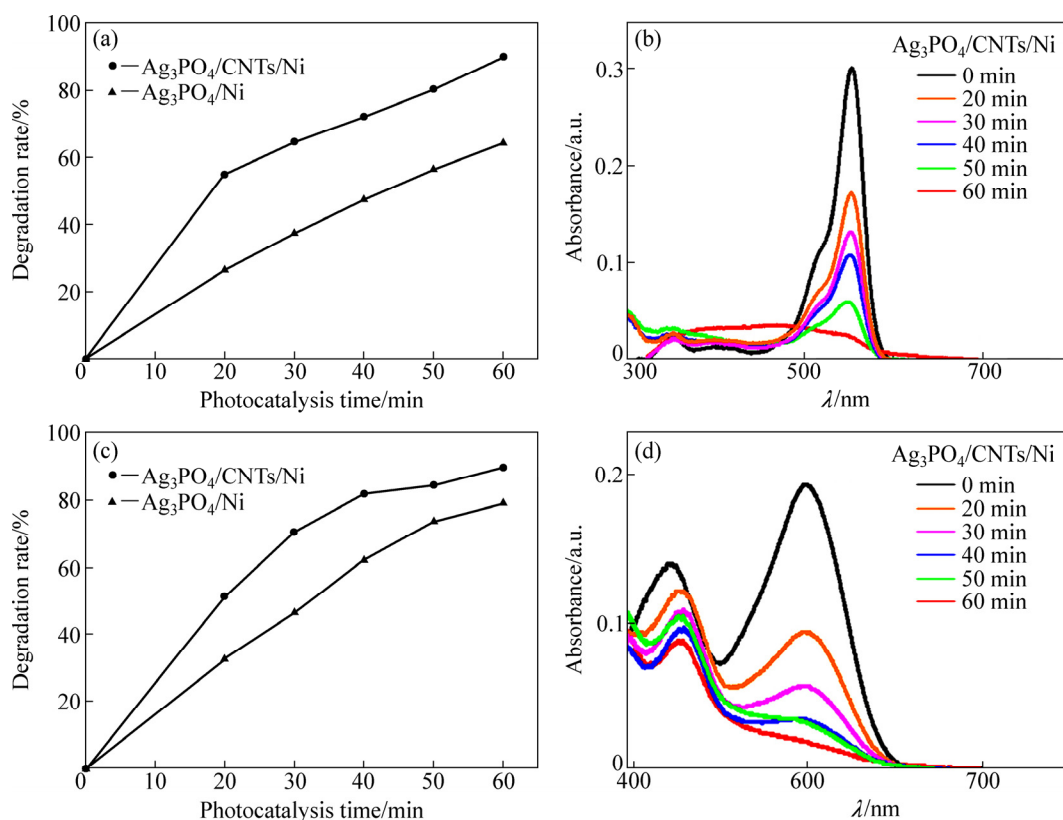


图 5 不同薄膜催化剂对罗丹明 B 和刚果红降解率的影响

Fig. 5 Effect of different film catalysts on degradation rate of RhB ((a), (b)) and CR ((c), (d))

$\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{CNTs}/\text{Ni}$ 复合薄膜光催化活性提高的原因应该是 CNTs 具有良好的导电性能, 可使光生电子沿 CNTs 一维方向快速传递, 降低光生电子-空穴对的复合几率, 提高了 Ag_3PO_4 的量子效率。其次, CNTs 可作为分散模板有效地抑制 Ag_3PO_4 纳米颗粒的团聚, 增加催化剂与体系的接触面积(由图 1 可见), 因而可大大提高降解率。

2.6 动力学分析

光催化的反应速率可用 Langmuir-Hinshelwood 动力学方程来描述^[25]:

$$r = -\frac{dc}{dt} = \frac{k_r K_c}{1 + K_c} \quad (2)$$

浓度较小时, $K_c \ll 1$, 则式(2)变为

$$\ln \frac{c_0}{c_t} = k K t = k_a t \quad (3)$$

式中: c_0 和 c_t 分别为 0 和 t 时刻时模拟污染物的浓度, k_a 为表观速率常数, 其值可由 $\ln(c_0/c_t)$ 对时间 t 作图得到。图 6 所示为 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{CNTs}/\text{Ni}$ 复合薄膜和 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 薄膜分别光催化降解罗丹明 B 和刚果红的动力学曲线。由图 6 可以看到, 拟合后曲线基本呈线性关系, 说明 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{CNTs}/\text{Ni}$ 复合薄膜和 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 薄膜光催化降解罗丹明 B 和刚果红的过程均为一级动力学反应。以罗丹明 B 为例, $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{CNTs}/\text{Ni}$ 复合薄膜的表观速率常数为 0.03545 min^{-1} , 是纯 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 薄膜的 2.14 倍。有关光催化速率常数和相关系数已列入表 1 中。

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

图 7 所示为同一 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{CNTs}/\text{Ni}$ 复合薄膜多次

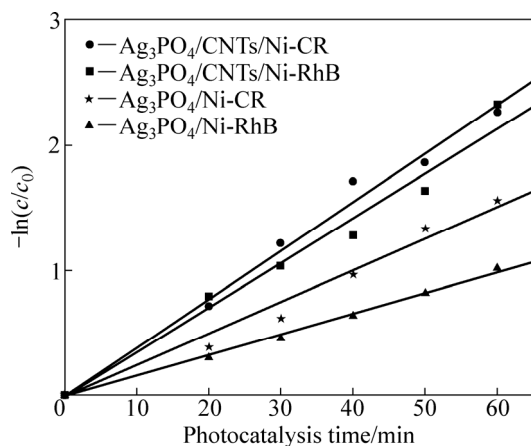


图 6 不同体系的光催化降解动力学曲线

Fig. 6 Kinetic cures for photocatalytic degradation of different systems

表 1 不同体系下光催化降解过程的表观速率常数

Table 1 Pseudo-first-order rate constant for photocatalytic oxidation of different systems

Photocatalyst thin film	System	k_a/min^{-1}	R^2
$\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$	RhB	0.01654	0.99853
$\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{CNTs}/\text{Ni}$	RhB	0.03545	0.98601
$\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$	CR	0.02508	0.99211
$\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{CNTs}/\text{Ni}$	CR	0.03869	0.99419

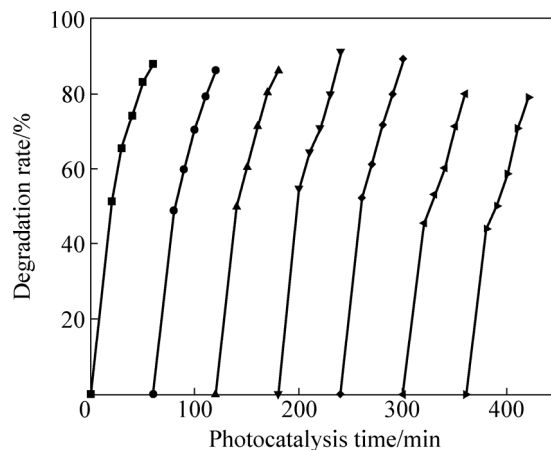


图 7 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{CNTs}/\text{Ni}$ 薄膜的光催化稳定性

Fig. 7 Photocatalytic stability of $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{CNTs}/\text{Ni}$ thin film

光催化降解罗丹明 B 的降解率-时间曲线。由图 7 可以看出, 1~7 次循环实验的曲线仅在一个小的范围内变动, 各次循环终结的降解率依次为 88.01%、86.25%、86.23%、91.30%、89.34%、80.23% 和 79.23%, 第 8 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连续使用 7 次。与本研究组前期报道的 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 薄膜相比稳定性明显提高^[13]。

由于复合薄膜中 CNTs 具有优良的导电性能和特定的共轭结构, 能够帮助 Ag_3PO_4 中光诱导产生的电子和空穴得到有效的分离, 当可见光照射时, 在 Ag_3PO_4 部分产生的光生电子可迅速的转移到碳纳米管上, 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 Ag_3PO_4 中的 Ag^+ 不被还原为 Ag 单质, 因而稳定性较 Ag_3PO_4 更优。

2.8 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{CNTs}/\text{Ni}$ 薄膜的光催化反应机理

光催化降解主要涉及到以下 4 个过程: 1) 催化剂吸收光; 2) 光诱导产生电子和空穴; 3) 电子空穴分离; 4) 活性物种作用于反应物。为了阐明 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{CNTs}/\text{Ni}$ 复合薄膜在可见光下光催化降解罗丹明 B 的反应机理, 采用加入活性物种捕获剂的方法

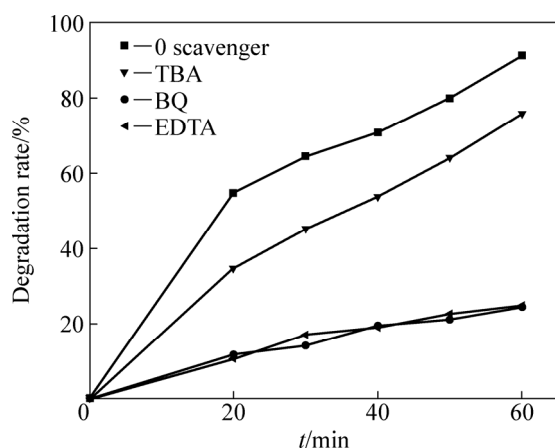


图 8 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{CNTs}/\text{Ni}$ 薄膜光催化降解罗丹明 B 的活性物种分析

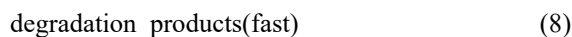
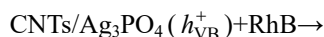
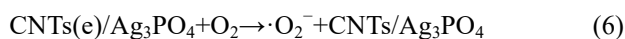
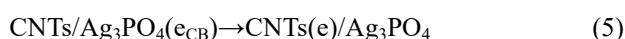
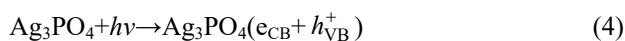
Fig. 8 Active species analysis for photocatalytic degradation RhB by $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{CNTs}/\text{Ni}$ thin film

来探究光催化过程的主要活性物种。其中, EDTA 为空穴(h^+)捕获剂, 叔丁醇(TBA)为羟基自由基($\cdot\text{OH}$)捕获剂, 对苯醌(BQ)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^[6, 11, 13], 其他光催化条件与 1.4 节中的实验条件相同, 其实验结果如图 8 所示。

由图 8 可以看出, 当加入 $\cdot\text{OH}$ 捕获剂叔丁醇后, 降解率(75.86%)较未加捕获剂的体系(91.2%)而言略有下降, 说明 $\cdot\text{OH}$ 并不是本体系的主要活性物种; 而向体系中分别加入 EDTA 和 BQ 后, 降解率均显著降低, 在光催化 60min 时, 降解率分别为 24.81% 和 24.5%, 这说明 h^+ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 是此光催化过程中的主要活性物种。这一结论与文献报道是一致的^[20]。

根据 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{CNTs}/\text{Ni}$ 的结构和性质, 以及以上活性物种的分析, 推测 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{CNTs}/\text{Ni}$ 薄膜光催化降解罗丹明 B 的机理:

1) 当可见光照射 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{CNTs}/\text{Ni}$ 薄膜时, 在 Ag_3PO_4 部分激发生成光生电子和空穴, CNTs 部分则一方面吸收更多的可见光, 另一方面接受来自 Ag_3PO_4 导带的电子, 并将其迅速转移给 O_2 , 从而生成活性物种 $\cdot\text{O}_2^-$, $\cdot\text{O}_2^-$ 最终将罗丹明 B 降解^[20, 26]。与此同时, h^+ 作为主要的活性物种, 可将罗丹明 B 直接氧化降解, 其具体的机理可用以下关系式表示:



式中: RhB 表示罗丹明 B。

3 结论

1) 电化学共沉积法制备的 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{CNTs}/\text{Ni}$ 复合薄膜具有优异的光催化活性, 这体现在其对阳离子染料罗丹明 B 和阴离子染料刚果红均具有强的光催化降解作用, 在光催化降解 60 min 时, 降解率分别可达 91.2% 和 89.6%。

2) 在动力学方面, 其光催化降解罗丹明 B 的速率常数是纯 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 薄膜的 2.14 倍。同时复合薄膜的光催化稳定性良好, 在保持光催化效率基本不变的前提下可连续使用 7 次。探索并提出了 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{CNTs}/\text{Ni}$ 复合薄膜光催化降解罗丹明 B 的机理。

REFERENCES

- [1] MARTIN D J, LIU G G, MONIZ S J A, BI Y P, BEALE A, YE J H, TANG J W. Efficient visible driven photocatalyst, silver phosphate: Performance, understanding and perspective[J]. Chemical Society Reviews, 2015, 44: 7808–7828.
- [2] MA Y Z, CHENG F, LIU W S, WANG J, WANG Y K. Research progress of Ag_3PO_4 -based photocatalyst: Fundamentals and performance enhancement[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25(1): 112–121.
- [3] 严学华, 高庆侠, 杨小飞, 李 扬, 唐 华. 磷酸银基光催化材料研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2013, 41(10): 1354–1365. YAN Xue-hua, GAO Qing-xia, YANG Xiao-fei, LI Yang, TANG Hua. Recent development on Ag_3PO_4 -based photocatalytic materials[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2013, 41(10): 1354–1365.
- [4] YI Z G, YE J H, KIKUGAWA N, KIKUGAWA N, KAKO T, OUYANG S X, STUARY-WILLIAMS H, YANG H, CAO J Y, LUO W J, LI Z S, LIU Y, WITHERS R L. An orthophosphate semiconductor with photooxidation properties under visible-light irradiation[J]. Nature Materials, 2010, 9(7): 559–564.
- [5] BI Y P, HU H Y, OUYANG S X, LU G X, CAO J Y, Ye J H. Photocatalytic and photoelectric properties of cubic Ag_3PO_4 sub-microcrystals with sharp corners and edges[J]. Chemistry Communications, 2012, 48: 3748–3750.
- [6] 李爱昌, 赵 娣, 刘盼盼, 孙少敏, 刘 萌. $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 纳米薄膜降解罗丹明 B 的光催化性能和反应机理[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(8): 2196–2204. LI Ai-chang, ZHAO Di, LIU Pan-pan, SUN Shao-min, LIU

- Meng. Photoelectrocatalytic property and reaction mechanism of $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ nano thin film for degrading rhodamine B[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25(8): 2196–2204.
- [7] BI Y P, OUYANG S, YE J H. Facile synthesis of rhombic dodecahedral $\text{AgX}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ ($\text{X}=\text{Cl}$, Br, I) heterocrystals with enhanced photocatalytic properties and stabilities[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2011, 13: 10071–10075.
- [8] BI Y P, HU H Y, OUYANG S X, JIAO Z B, LU G X., YE J H. Selective growth of Ag_3PO_4 submicro-cubes on Ag nanowires to fabricate necklace-like heterostructures for photocatalytic applications[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22: 14847–14850.
- [9] LIU Y P, FANG L, LU H D, LIU L J, WANG H, HU C Z. Highly efficient and stable $\text{Ag}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ plasmonic photocatalyst in visible light[J]. Catalysis Communications, 2012, 17: 200–204.
- [10] LI G T, WONG K H, ZHANG X W, HU C, YU J C, CHAN R C Y, WONG P K. Degradation of acid orange 7 using magnetic AgBr under visible light: The roles of oxidizing species[J]. Chemosphere, 2009, 76: 1185–1191.
- [11] 李爱昌, 赵 娣, 张莘莘, 孙莹莹. $\text{Ag}@\text{AgBr}/\text{Ni}$ 薄膜光催化降解罗丹明 B 及其机理[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(1): 46–53. LI Ai-chang, ZHAO Di, ZHANG Ping-ping, SUN Ying-ying. Photocatalytic degradation of rhodamine B by $\text{Ag}@\text{AgBr}/\text{Ni}$ thin film and reaction mechanism[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2017, 45(1): 46–53.
- [12] 李爱昌, 宋 敏, 赵莎莎, 郭英杰. 负偏压下 $\text{Ag}@\text{AgBr}/\text{Ni}$ 膜电极光电催化降解罗丹明 B 的性能和机理[J]. 无机化学学报, 2016, 32(9): 1543–1551. LI Ai-chang, SONG Min, ZHAO Sha-sha, GUO Ying-jie. Photoelectrocatalytic property and reaction mechanism of $\text{Ag}@\text{AgBr}/\text{Ni}$ thin films at negative bias for rhodamine B[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2016, 32(9): 1543–1551.
- [13] 赵 娣, 张 博, 段召娟, 李爱昌. $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ 复合薄膜的制备及其光催化性能[J]. 无机化学学报, 2016, 32(12): 2158–2164. ZHAO Di, ZHANG Bo, DUAN Zhao-juan, LI Ai-chang. $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ thin films: Preparation and photocatalytic activity for rhodamine B[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2016, 32(12): 2158–2164.
- [14] 朱遂一, 徐东方, 方 帅, 耿 直, 杨 霞. 太阳光响应型 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 复合材料的制备及催化降解水杨酸[J]. 高等学校化学学报, 2014, 35(6): 1286–1292. ZHU Sui-yi, XU Dong-fang, FANG Shuai, GENG Zhi, YANG Xia. Sunlight-responsive $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ composite preparation and degradation of salicylic acid[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2014, 35(6): 1286–1292.
- [15] MA P Y, YU H J, YU Y, WANG W M, WANG H, ZHANG J Y, FU ZY Assembly of Ag_3PO_4 nanoparticles on two-dimensional Ag_2S sheets as visible-light-driven photocatalysts[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2016, 18: 3638–3643.
- [16] ZHAO D, FU J L, LIU Y, GUO F H, LI A C. Photoelectrocatalytic activity and reaction mechanism of $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ nano thin films for rhodamine B[J]. Functional Materials Letters, 2017, 10(2): 1750005.
- [17] 肖 信, 张伟德. 碳纳米管/半导体复合材料光催化研究进展[J]. 化学进展, 2011, 23(4): 657–668. XIAO Xin, ZHANG Wei-de. Photocatalysis of carbon nanotubes/semiconductor composites[J]. Progress in Chemistry, 2011, 23(4): 657–668.
- [18] 王 娟, 刘 颖, 张伟德. 碳纳米管/半导体纳米复合材料的光电化学特性及其应用[J]. 化学进展, 2011, 23(8): 1583–1590. WANG Juan, LIU Ying, ZHANG Wei-de. Photoelectrochemical properties and applications of carbon nanotubes/semiconductor nanocomposites[J]. Progress in Chemistry, 2011, 23(8): 1583–1590.
- [19] CAI L, XIONG X L, LIANG N G, LONG Q Y. Highly effective and stable $\text{Ag}_3\text{PO}_4\text{-WO}_3/\text{MWCNTs}$ photocatalysts for simultaneous Cr(VI) reduction and orange II degradation under visible light irradiation[J]. Applied Surface Science, 2015, 353: 939–948.
- [20] XU H, WANG C, SONG Y H, ZHU J X, XU Y G, YAN J, SONG Y X, LI H M. CNT/ Ag_3PO_4 composites with highly enhanced visible light photocatalytic activity and stability[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 241: 35–42.
- [21] TIAN J Q, LI H Y, XING Z C, WANG L, ASIRI A M, ABDULRAHMAN O. AL Y B, SUN X P. Facile synthesis of $\text{MWCNTs}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$: Novel photocatalysts with enhanced photocatalytic activity under visible light[J]. Journal of Nanoparticle Research, 2013, 15: 1453.
- [22] ZHANG ZG, HUANG W Q, XIE Z, HU W Y, PENG P, HUANG G F. Simultaneous covalent and noncovalent carbon nanotube/ Ag_3PO_4 hybrids: New insights into the origin of enhanced visible light photocatalytic performance[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2017, 19: 7955–7963.
- [23] SHI H X, CHEN J Y, LI G Y, NIE G Y, ZHAO H J, WONG P K, AN T C. Synthesis and characterization of novel plasmonic $\text{Ag}/\text{AgX}\text{-CNTs}$ ($\text{X}=\text{Cl}$, Br, I) nanocomposite photocatalysts and synergetic degradation of organic pollutant under visible light[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013, 5: 6959–6967.
- [24] LIU B, LI Z Y, XU S, HAN D D, LU D Y. Enhanced visible-light photocatalytic activities of $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MWCNT}$ nanocomposites fabricated by facile in situ precipitation method[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 596: 19–24.
- [25] GUETTAI N, AIT A H. Photocatalytic oxidation of methyl orange in presence of titanium dioxide in aqueous suspension. Part II: kinetics study[J]. Desalination, 2005, 185: 439–448.
- [26] WANG Z, YIN L, ZHANG M, ZHOU G W, FEI H, SHI H X, DAI H J. Synthesis and characterization of $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{multiwalled carbon nanotube}$ composite photocatalyst with enhanced photocatalytic activity and stability under visible light[J]. Journal of Materials Science, 2014, 49: 1585–1593.

$\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{CNTs}/\text{Ni}$ composite thin films with visible-light photocatalytic activities prepared by electrochemical co-deposition method

ZHAO Di, DUAN Zhao-juan, GUO Feng-hua, WEI Lei, MA Mai-xia, FU Li, LI Ai-chang

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

Abstract: $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{CNTs}/\text{Ni}$ composite thin film electrodes were prepared using electrochemical co-deposition. The surface morphology and structural properties of the electrodes were characterized using SEM, XRD, Raman and UV-Vis DRS. The photocatalytic properties of $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{CNTs}/\text{Ni}$ composite thin films were investigated by degrading of rhodamine B (RhB) and congo red (CR) under visible light irradiation, respectively. The results show that spherical Ag_3PO_4 nanoparticles (average diameter of 20–30 nm) are distributed uniformly on the outermost layer of the composite film when the fabrication process is optimized. The inner layer is network structure which is composed of interlaced Ag_3PO_4 and CNTs. The $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{CNTs}/\text{Ni}$ composite thin films exhibit excellent photocatalytic activity with enhanced photocatalytic efficiency and good photostability compared with pure $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ thin film. The rate constant of RhB degradation over $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{CNTs}/\text{Ni}$ composite thin films is 2.41 times that of pure $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ni}$ thin film. The improvement is attributed to the conductive structure supported by CNTs and its good synergistic effect with Ag_3PO_4 , which favors electron-hole separation and the removal of photogenerated electrons from the decorated Ag_3PO_4 .

Key words: $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{CNTs}/\text{Ni}$ composite thin film; electrochemical co-deposition; photocatalysis; rhodamine B; reaction mechanism

Foundation item: Project(QN2017128) supported by the Science and Technology Research of Institutions of Higher Learning of Hebei Province, China; Project(B2017408042) supported by Natural Science Foundation of Hebei Province, China

Received date: 2017-09-05; **Accepted date:** 2018-01-08

Corresponding author: ZHAO Di; Tel: +86-316-2188370; E-mail: xin-yin841006@163.com

(编辑 李艳红)