2020 年 2 月 February 2020

DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2020-37498

负偏压下 Ag@AgBr/CNT/Ni 等离子体 膜电极的光电催化性能和反应机理



李爱昌, 卢艳红, 李 青, 曹 冉, 赵 娣

(廊坊师范学院 化学与材料科学学院, 廊坊 065000)

摘 要:为了制备高效和稳定的表面等离子体薄膜催化剂和探索其光催化和光电催化降解有机污染物的规律,用 恒电流复合电沉积方法制备了 Ag@AgBr/CNT/Ni 薄膜。在负偏压和可见光作用下,以罗丹明 B(RhB)为模拟污染 物测定了薄膜的光电催化性能和稳定性。采用电化学技术和向反应体系加入活性物种捕获剂的方法对薄膜光电催 化机理进行了探索。结果表明:最佳工艺下制备的 Ag@AgBr/CNT/Ni 薄膜具有极高的光电催化活性、极为显著 的光电协同效应和良好的催化稳定性。催化反应 3.0 min, Ag@AgBr/CNT/Ni 膜电极光电催化 RhB(*c*=5 mg/L)的降 解率为 93.8%,是相同时间 Ag@AgBr/Ni 薄膜降解率的 5.4 倍,是 P25 TiO₂/ITO 多孔薄膜的 23.4 倍。相对于不加 偏压的光催化,降解率提高了 9.7 倍。在保持薄膜催化活性基本不变的前提下,可重复使用 5 次。薄膜中具有突 出 SPR 效应的纳米 Ag 和碳纳米管对溶解氧的催化还原作用是光电催化活性和稳定性提高的主要原因。在负偏压 和可见光作用下,超氧负离子自由基、羟基自由基与染料正离子自由基对染料的光电催化降解有决定性作用。 关键词: Ag@AgBr/CNT/Ni 薄膜:表面等离子体共振;负偏压;光电催化;反应机理 文章编号: 1004-0609(2020)-02-0401-10 中图分类号: O643; TG146.3 文献标志码: A

自2008年日本学者AWAZU等^[1]首次提出表面等 离子体光催化剂(Plasmonic photocatalyst)概念以来,此 类催化剂的制备以及在能源和环境方面的应用引起了 国内外研究者极大的兴趣^[2-3]。这类光催化剂通常由贵 金属(Au、Ag等)纳米颗粒沉积在半导体或绝缘体上构 成,具有极高的光催化活性和良好的催化稳定性。研 究表明,在贵金属纳米颗粒的表面存在着电子的疏密 波,这些疏密波以及振荡产生的正电荷就是等离子体。 当入射光的频率与等离子体的振荡频率相同时,发生 表面等离子体共振现象(SPR)。此时,金属粒子强烈吸 收光能而变为等离子体的共振能。催化剂的吸收光谱 与金属纳米粒子的尺寸和形貌密切相关^[4-5],催化效率 取决于金属粒子 SPR的强弱以及金属与半导体之间相 互作用的大小^[6]。

目前报道的表面等离子体光催化剂载体有卤化物、氧化物、硫化物以及钨酸盐和钒酸盐等,其中卤化银系列在光降解污染物方面的研究是最早和最深入的体系^[3,7]。例如,HUANG^[8-9]利用离子交换法制备了AgCl和 AgBr,通过光致还原,获得了高活性和高稳定性的表面等离子体催化材料 Ag@AgX (X=Cl, Br)。

近些年来,研究者在 Ag/AgX 光催化剂的研制、污染物催化降解等方面做了大量的工作,取得了许多有价值的研究成果^[3,10]。

碳材料,包括石墨烯(rGO)、氧化石墨烯(GO)和 碳纳米管(CNTs)^[11-13],具有优良的光学和电学性能, 并且安全、廉价、耐腐蚀和比表面积大,是制备光催 化材料的良好载体。最近,将石墨烯或碳纳米管引入 Ag@AgX 中制备 Ag@AgX/rGO 或 Ag@AgX/CNT 复 合等离子体催化剂引起了人们较高的关注。研究表明, 与 Ag@AgX 相比较,这些含碳材料的光催化剂显著 提高了光催化活性和稳定性。较之于石墨烯,碳纳米 管不仅价格便宜,而且其表面羧基能与 Ag@AgX 中 的目标离子很好的键合而形成活性高和稳定的复合光 催化剂^[14]。因此,相对于 Ag@AgX/rGO, Ag@AgX/ CNT 的制备和研究更有意义^[15]。

对于 Ag@AgX/CNT 等离子光催化材料体系,多 数研究者用离子交换法、沉淀法和水热法制备该催化 剂粉末^[15-16],用纳米复合电沉积技术制备该薄膜催化 剂未见报道。此外,对该类光催化剂的催化机理 (如 等离子体热电子迁移方向等问题)还存在较大的争议。

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51502125);河北省自然科学基金资助项目(E2016408035)

收稿日期: 2019-03-13; 修订日期: 2019-09-02

通信作者: 李爱昌, 教授; 电话: 0316-2188370; E-mail: aichangli@hotmail.com

其次,用外加电场作用于 Ag@AgX/CNT 光催剂,系 统探索该等离子体催化剂的光电化学性质的研究未见 报道。

制备性能高效和稳定的薄膜光催化剂对催化降解 污水是非常有意义的工作。它不仅解决了使用后催化 剂与水难以分离的难题,而且可以方便地对薄膜施加 电场,极大地提高催化效率和依此为手段探索其光催 化机理[17]。杨娟等[18-19]和籍宏伟等[20]曾在可见光和负 偏压作用下,对TiO,薄膜光电催化有机染料的性质和 机理进行深入探索。研究表明,恰当的外加负偏压对 薄膜光催化活性的提高有巨大作用。本工作以金属镍 为基底,首次用纳米复合电沉积方法制备了Ag@AgBr/ CNT/Ni 薄膜光催化剂,前期已对薄膜催化剂的基本性 质(表面形貌、晶相结构、化学组成及价态、光学吸收 特性等)和光催化降解染料的性能进行了报道[21],本工 作以罗丹明 B 为模拟污染物,在可见光和负偏压作用 下对薄膜电极光电催化降解性能和机理进行探索。旨 在一方面了解等离子体催化剂的光催化性能与外加偏 压特别是外加负偏压的依赖关系,另一方面为探索该 类催化剂的光催化机理寻找更加有效研究手段。在负 偏压和可见光作用下研究表面等离子体膜电极光催化 反应的规律和机理,国内外鲜见报道。本工作对于深 入认识此类光催化反应机理提供了新的研究思路。

1 实验

1.1 薄膜电极的制备和表征

碳纳米管(CNT)为多壁型,由中科院成都有机化 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 ℃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 薄膜电极和用作比较的 Ag@AgBr/ Ni 和多孔 P25 TiO₂/ITO 两参考膜电极的制备方法与文献[21]相同, 本文不再陈述。

薄膜的晶体结构用 2500 型 X 射线衍射仪(XRD, 日本理学)测定, Cu K_α靶(λ=0.15406 nm), 掠角为 1°, 扫描范围 10°~90°, 工作电压和电流分别为 40 kV 和 200 mA。用 SU8000 型场发射扫描电镜(SEM, 日本日 立)观察薄膜的微观形貌, 用 NS7 型能谱仪(EDS, 美 国热电)测定薄膜表面组成。用 PHI Quantera SXM 扫 描成像 X 射线光电子能谱仪(日本 ULVAC-PHI)测定 X 射线光电子能谱(XPS), A1 靶, 光线束斑 200 μm, 入 射角 45°。紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis DRS)用 U-3900 型紫外-可见-近红外分光光度计(日本日立) 测定,标准 BaSO₄ 为参照。薄膜的拉曼(Raman)光谱 用 HR800 激光共焦拉曼光谱仪(法国 Horiba JY)测定, 激发波长 633 nm。

表征结果表明:最佳工艺下制备的 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(25~100 nm)的 AgBr 晶体构成的多孔复合 薄膜。该薄膜在 200~700 nm 波长范围内有较强的光 吸收,具有明显的 SPR 效应。相对于没有 CNT 的 Ag@AgBr/Ni 薄膜, Ag@AgBr/CNT/Ni 薄膜的吸光强 度有所增大,与纯 AgBr 晶体有相同的带隙能。表征 的具体细节请见文献[21]。

1.2 光电催化实验

室温(25 ℃)下,将硬质玻璃管式反应器(内径 2 cm、长 7 cm)内注入 14.0 mL 浓度为 5.0 mg/L、pH=7 的罗丹明 B(RhB)溶液(其中含支持电解质 Na₂SO₄,浓度为 0.5 mol/L),以 Ag@AgBr/CNT/Ni 薄膜或参考薄膜为研究电极,Pt 片为对电极,饱和甘汞电极 (SCE)为参比电极构成三电极系统。研究电极与溶液的接触面积为 1.0 cm×2.0 cm。外加偏压由 HDV-7 型恒电位 仪提供。用 150 W 卤钨灯为光源,通过滤光片(UVCUT 420)得到波长大于 420 nm 的可见光,薄膜与光源之间的距离为 18.5 cm,通入溶液的氧气流量为 50 mL/min。在暗态和通氧条件下使薄膜电极吸附 30 min,然后开启光源进行光电催化实验。每隔一定时间取样,用 722G 型分光光度计(波长 554 nm)测定 RhB 的吸光度,依此计算 RhB 的降解率。

2 结果和讨论

2.1 外加负偏压对 Ag@AgBr/CNT/Ni 膜电极光电 催化性能的影响

图 1 所示为可见光照射下对 Ag@AgBr/CNT/Ni 薄膜(最佳制备工艺^[21],下同)分别施加不同负偏压所 得光电催化 RhB 的降解率随催化时间的变化曲线。由 图 1 可见,薄膜的光催化活性先随负偏压的绝对值的 增大而增大,而后又随负偏压绝对值的增大而减小, 偏压为-0.120 V时,薄膜具有最高的光催化活性。在 此偏压下作用 3.0 min, RhB 的降解率为 93.8%,是相 同时间光催化降解率(8.8%)的 10.7 倍。由图 1 同时可 见,当偏压绝对值小于 0.080 V时,薄膜光电催化活 性小于不加偏压的光催化活性,并且薄膜的降解活性 随偏压的变化不大;当负偏压的绝对值大于 0.100 V时,



图 1 可见光照射下外加负偏压对 Ag@AgBr/CNT/Ni 薄膜 光电催化性能的影响

Fig. 1 Effects of cathodic bias on photoelectrocatalytic activity of Ag@AgBr/CNT/Ni thin film under visible light irradiation

薄膜的降解活性大于光催化活性,并且表现出薄膜催 化活性对偏压变化极为敏感的特性。有关此变化规律 的内在原因,将在 2.8 节进行剖析。

2.2 Ag@AgBr/CNT/Ni 薄膜电极的光电协同性能

图2所示为Ag@AgBr/CNT/Ni薄膜在不同催化过程中 RhB 的降解率与作用时间的关系。电催化(EC)不开启光源,光催化(PC)不施加电场,光电催化(PEC)和电催化所施加的偏压均为-0.120 V,其它实验条件与 1.2 节所述光电催化实验相同。为便于比较,图中还给出了光催化和电催化降解率之和与作用时间的关系。

由图 2 可见,在实验全过程中薄膜光电催化 RhB



图 2 Ag@AgBr/CNT/Ni 薄膜的光催化(PC)、电催化(EC)和 光电催化(PEC)性能

Fig. 2 Photocatalytic, electrocatalytic and photoelectrocatalytic activity of Ag@AgBr/CNT/Ni thin film 的降解率远大于光催化与电催化降解率之和。催化反应 3.0 min,光电催化的降解率为 93.8%,光催化和电催化的降解率之和为 25.4%,光电催化降解率是光催化和电催化降解率之和的 3.7 倍。这表明 Ag@AgBr/CNT/Ni 薄膜光电催化反应并不是光催化与电催化的简单叠加,而是存在极为显著的光电协同效应。

2.3 Ag@AgBr/CNT/Ni 膜电极的光电催化活性

为了说明 Ag@AgBr/CNT/Ni 薄膜电极在可见光 和最佳负偏压下(-0.120 V)的光电催化活性,本工作测 定了 Ag@AgBr/Ni 薄膜在最佳负偏压下(-0.100 V)^[22] 光电催化降解 RhB 的活性。考虑到光催化文献中通常 把多孔 P25 TiO₂/ITO 薄膜用作比较标准,本文也对该 电极在最佳负偏压下(-0.400 V)^[23]的光电催化性能进 行了测试。图3所示为上述三电极的测定结果。由图 3 可见, 催化反应 3.0 min, Ag@AgBr/CNT/Ni 膜电极 光电催化 RhB 的降解率为 93.8%, Ag@AgBr/Ni 电极 的降解率为 17.5%, 前者是后者的 5.4 倍。这表明碳 纳米管(CNT)在等离子体催化剂 Ag@AgBr/Ni 的引 入,极大地提高了催化剂光电催化性能。由图3同时 可见,催化作用相同时间,多孔 TiO₂/ITO 薄膜的降解 率为 4.0%, 即 Ag@AgBr/CNT/Ni 薄膜的最佳光电催 化活性是 P25 TiO₂/ITO 薄膜最佳光电活性的 23.4 倍。 这说明在负偏压下 Ag@AgBr/CNT/Ni 薄膜具有极高 的光催化活性。图 3 中的插图所示为 Ag@AgBr/CNT/ Ni 膜电极光电催化 RhB 溶液 3.0 min 前后颜色的变化, 可直观观测到该薄膜的光电催化活性。



图 3 不同膜电极光电催化性能的比较

Fig. 3 Dependence of rhodamine B degradation rate on nature of thin film electrode

2.4 光电催化过程中 RhB 的 UV-Vis 吸收光谱

为了解 RhB 在最佳偏压(-0.120 V)下被 Ag@AgBr/CNT/Ni薄膜光电催化的矿化程度,在不同 反应时间测定了 RhB 反应体系的紫外-可见吸收光 谱。由图 4 可见,最大吸收峰随反应时间的延续而降 低,但峰位不变,反应时间为 6.0 min 时此峰消失。 这说明 RhB 在反应中以苯环的开环分解占主导^[24],光 电催化 6.0 min 时 RhB 的发色基几乎全部销毁。由图 4 还可以看到,紫外区间的所有吸收峰均随时间的增 长而明显降低,反应 3.0 min 以后,吸收峰全部消失。 这表明降解过程中生成的苯的衍生物小分子及其他小 分子中间有机产物几乎全部被降解^[24-25]。



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

2.5 Ag@AgBr/CNT/Ni 薄膜的光电催化稳定性

为表征 Ag@AgBr/CNT/Ni 膜电极在负偏压下的 光电催化稳定性,进行催化循环实验。实验中所施加 的偏压为-0.120 V,测试溶液为浓度为 5.0 mg/L、pH=7 的 RhB 溶液,循环周期为 6.0 min。一个循环完成后, 直接把电极放入新配制上述 RhB 溶液中,进行第二个 循环,依次进行其它循环。其他实验条件与 1.2 节相 同。

图 5 所示为循环实验结果。由图 5 可知,在连续进行的 5 次循环中,相同催化时间所对应的 RhB 降解率变化不大,各次循环的终了降解率分别为 97.5%、98.1%、95.3%、92.4%和 92.2%,变化值小于 6%。表明 Ag@AgBr/CNT/Ni 薄膜在负偏压和可见光作用下有优秀的光催化稳定性。

2.6 薄膜电极的电化学阻抗谱

为探索 Ag@AgBr/CNT/Ni 薄膜具有极高光催化 和光电催化活性的内在原因,对该薄膜催化还原溶解 氧的特性进行了电化学阻抗谱(EIS)测定。为了便于比 较,对 Ag@AgBr/Ni 薄膜也进行了测定。测试在室温 下进行,在 H 型硬质玻璃电解槽中构成三电极系统,



图 5 Ag@AgBr/CNT/Ni 薄膜光电催化循环实验曲线 Fig. 5 Cycling curves of Ag@AgBr/CNT/Ni thin film for photoelectrocatalytic degradation of RhB

三电极的构成与 1.2 节相同,测试溶液为含饱和氧的 0.5 mol/L 的 Na₂SO₄溶液。以 150 W 卤钨灯为光源, 不滤光。用 PARSTAT 4000 电化学工作站(普林斯顿) 进行测定,电平电位为开路电位,交流电振幅为 5 mV, 扫描范围 100 kHz~0.1 Hz。

图 6 所示为 Ag@AgBr/CNT/Ni 和 Ag@AgBr/Ni 两薄膜电极的电化学阻抗 Nyquist 谱。由图 6 可见, 在无光照条件下, Ag@AgBr/Ni 薄膜的图线接近于一 条直线(曲线 a),说明此时电荷传递电阻(电化学反应 电阻)较大。Ag@AgBr/CNT/Ni 薄膜的阻抗环半径(曲 线 b)远小于 Ag@AgBr/CNT/Ni 薄膜的电荷传递电阻 明显减小,也即含碳薄膜的电催化还原溶解 O₂能力远 大于非含碳薄膜的。在光照条件下,上述两薄膜的阻



图 6 Ag@AgBr/CNT/Ni 和 Ag@AgBr/Ni 薄膜的电化学阻 抗谱

Fig. 6 Electrochemical impedance spectra of Ag@AgBr/ CNT/Ni and Ag@AgBr/Ni thin film 抗环半径均进一步减小,且 Ag@AgBr/CNT/Ni 薄膜的 阻抗环半径小于 Ag@AgBr/Ni 薄膜的。由于 Nyquist 图中圆环半径相对大小与电极电荷传递电阻的大小和 光生电子-空穴对的分离效率相对应^[26-27],因此, Ag@AgBr/CNT/Ni 薄膜的光催化或光电催化溶解 O₂ 生成 O₂[•] 的性能明显优于 Ag@AgBr/Ni 薄膜的。

2.7 膜电极光催化活性与外加偏压的依赖关系

图7所示是Ag@AgBr/CNT/Ni薄膜在反应时间为 3.0 min 时光电催化 RhB 的降解率随外加偏压的变化 曲线。由图7可知,在负偏压区间内,当偏压绝对值 为0.080~0.140 V时,光电催化活性高于不加偏压的光 催化活性,且在偏压为-0.120 V时发生突跃,此时薄 膜活性最高。在正偏压区间,薄膜的光电催化活性均 低于光催化活性,且随偏压的增大,其降解活性变化 不大。



图 7 外加偏压对 Ag@AgBr/CNT/Ni 膜电极光电催化性能的影响

Fig. 7 Effects of different bias on photoelectrocatalytic degradation of RhB based on Ag@AgBr/CNT/Ni thin film under visible light irradiation

上述结果表明,薄膜光阴极降解活性高于光阳极, 或薄膜光电子(e)活性高于光生空穴(h⁺),这与李爱昌 等^[21]对该薄膜光催化活性物种的测试结果相吻合。

此外,由图7还可以看到,当正、负偏压绝对值 较小时,薄膜光电催化活性均低于光催化活性。由此 可以推断,光催化反应体系中有光阴极和光阳极两类 活性物种在发挥作用,即光生空穴也具有一定的活性。 考虑到Ag@AgBr/Ni薄膜光催化主要活性物种为光阴 极物种,h⁺不是主要活性物种^[28],显然CNT引入催化 剂提高了h⁺的催化活性。这种主要活性物种的变化容 易由 2.6 节内容进行解释。由 2.6 节可知,相对于 Ag@AgBr/Ni 薄膜,Ag@AgBr/CNT/Ni 薄膜光催化还 原溶解 O_2 的速率明显增大。这将使得 AgBr 导带电子 密度降低从而提高光生电荷的分离效率,进而增大 h⁺ 的密度而使其表现出一定的催化活性。

2.8 膜电极光电催化罗丹明 B 的电势扫描曲线

由上节的分析可知,在 Ag@AgBr/CNT/Ni 薄膜光 催化或光电催化反应体系中存在光阴极和光阳极两类 活性物种,且光阴极物种的活性远远大于阳极活性物 种。这意味着在较大负偏压下(绝对值),光生 h⁺及其 衍生物的催化氧化作用可以忽略不计。按此推理,在 无光照射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。本工作证实了此规 律,如图 8 插图所示。那么为什么在可见光照射下会 出现图 1 或图 7 中降解率先随负偏压绝对值的增大而 升高而后又随负偏压绝对值的增大而降低这种不同的 规律呢?这可能与被降解物在两种不同情况下有不同 的存在形式有关。



图8 Ag@AgBr/CNT/Ni 膜电极光电催化罗丹明B的电势扫描实验曲线

Fig. 8 Cathodic bias scanning experiments of Ag@AgBr/ CNT/Ni thin film for photoelectrocatalytic degradation Rhodamine B

依据当前人们对 Ag@AgX 光催化体系的理 解^[3,29],在可见光幅射下 Ag@AgX(X=CГ, Br, Г)被激 发,同时 RhB 发生染料敏化。AgX 价带电子跃迁至导 带,在价带中形成空穴,导带电子迅速迁移到发生 SPR 效应的纳米 Ag 中,随即与溶解 O₂结合生成 O₂⁻⁰ 和其 衍生活性物种;激发态的 RhB^{*}将光电子注入 AgX 导 带而本身解离生成 RhB⁺正离子自由基(RhB^{*} → RhB^{+•}+e)。这表明在光电催化体系中存在 RhB^{+•}, 而在电催化体系中不存在。负偏压作用下催化过程可 用以下反应式表示。

电极上发生的电化学或光电化学反应:

$$O_2 + e \longrightarrow O_2^{-\bullet} / .OH$$
 (1)

光电催化体系发生的主要降解反应:

 $O_2^{-\bullet} / \cdot OH + RhB^{+\bullet} \longrightarrow Degradation products$ (2)

电催化体系发生的降解反应:

$O_2^{-\bullet} / \cdot OH + RhB \longrightarrow Degradation products$ (3)

若反应(2)的速率大于反应(3),则必然出现两反应 降解率之差(ΔR)先随负偏压的增大而增大,而后又随 负偏压的增加而减小的现象,即在 ΔR 随偏压的变化曲 线上出现最大值,并且最大值所对应的偏压与光电催 化最佳偏压相一致。这是因为当负偏压绝对值较小时, 尽管光电催化和电催化两反应体系中罗丹明B有不同 的存在形式,但电极表面附近活性物种的浓度较小, 根据化学反应动力学,两者降解率之差 ΔR 较小;当负 偏压绝对值较大时,由于负电势阻碍作用, $RhB^* \longrightarrow RhB^{+\bullet} + e 反应速率很小,故使两反应体系中$ 被降解物均主要以 RhB 形式存在, 再考虑到此时染料 敏化作用生成的光电子对活性物种形成的作用不大, 因而 ΔR 也较小。只有适中的偏压,才使罗丹明 B 不 仅以不同形式存在,并且活性物种的浓度也较大,因 而出现显著的降解率之差。显然,这也是该反应体系 出现最佳负偏压的本质所在。

本工作在一定偏压范围内对有和无光照下的降解 实验进行了定量对比研究。反应时间为 3.0 min 时的 结果如图 8 所示,图中纵坐标ΔR 表示光电催化与电催 化的降解率之差。由图 8 可知,ΔR 最大值所对应的偏 压为-0.120 V,且此偏压与光电催化降解的最佳偏压 相同。前述推测得到证实。即负偏压下可见光电催化 降解 RhB 的主要反应途径是式(2),这与赵进才等^[18] 以 TiO₂/ITO 薄膜为电极在可见光和负偏压下光电催 化降解染料的结论一致。

2.9 光电催化反应中主要活性物种的测定

为确定 Ag@AgBr/CNT/Ni 薄膜在负偏压下光电 催化 RhB 的反应机理,用加入活性物种捕获剂的方法 测定了反应体系中的主要活性物种。实验中施加的偏 压仍为-0.120 V。以叔丁醇作为羟基自由基(•OH)捕获 剂,对苯醌作为超氧负离子自由基(O₂[•])捕获剂,草 酸铵为空穴(h⁺)捕获剂, 溴酸钾为电子捕获剂。各捕获 剂在反应体系中的初始浓度与 RhB 初始浓度之比为 100:1。其他条件与 1.2 节相同。测试结果如图 9 所示。



图 9 不同捕获剂对 Ag@AgBr/CNT/Ni 薄膜光电催化活性的影响

Fig. 9 Effects of different scavengers on photoelectrocatalytic activity of Ag@AgBr/CNT/Ni thin film (Applied cathodic bias is -0.120 V): a—Without any scavenger; b— With hole scavenger; c—With hydroxyl radical scavenger; d— With superoxide radical scavenger; e—With electron scavenger

由图 9 可见,分别向反应体系中加入•OH 捕获剂 和O₂•捕获剂,光电催化 RhB 的降解率显著降低,由 不加任何捕获剂的曲线 a 分别降至曲线 c 和曲线 d。 说明•OH和O₂^{-•}是负偏压下光电催化RhB的主要活性 物种,且O₂•的活性大于•OH。为进一步验证此结论, 向反应体系中加入电子捕获剂,结果如图 9 中曲线 e 所示。其降解率降低的幅度既大于曲线 c 的, 也大于 曲线 d 的。这一结果支持 O₂^{-•}和•OH 是反应体系主要 活性物种的结论。这是因为电子是 O₂^{-•} 和•OH 两物种 产生之源 ($O_2+e \rightarrow O_2^{-\bullet}$; $O_2^{-\bullet} + e + 2H^+ \rightarrow H_2O_2$; $H_2O_2+e \rightarrow \bullet OH + OH$),故其曲线必然位于曲线 c 和 曲线 d 之下。曲线 b 是加入 h⁺捕获剂的实验结果。相 对于不加捕获剂的曲线 a, 降解率也有明显的降低。 这可能意味着在-0.120 V 的偏压下, h⁺仍有一定的降 解活性。事实上,这一问题可以由图7解释。由图7 可见,当偏压由-0.120~-0.140 V 变动时, RhB 的降解 率明显下降。容易理解,在恒定电极偏压为-0.120 V 时加入 h⁺捕获剂(见图 9)与不加 h⁺捕获剂条件下由偏 压为-0.120 V继续小幅度负移偏压(图 7 或图 1))的作 用是相同的,因而会出现图 9 中曲线 b 的结果。这一 实验不仅否定了 h⁺是最佳负偏压下光催化 RhB 的活

性物种,同时也进一步佐证了可见光电催化染料的反 应中,染料正离子自由基的存在有重要作用。

2.10 光电催化反应机理

综上所述, Ag@AgBr/CNT/Ni 膜电极在负偏压和 可见光作用下具有极高的光电催化活性、极为显著的 光电协同效应和良好的催化稳定性。相对于 Ag@AgBr/Ni 薄膜电极,这些性能的提高主要源于 CNT 在催化剂的引入,它使得光催化还原溶解 O₂的 反应不仅在发生 SPR 效应的纳米 Ag 上进行,同时也 在 CNT 上快速进行,因而极大地提高了光阴极活性物 种的生成速率。Ag@AgBr/CNT/Ni 膜电极在负偏压下 光催化 RhB 反应体系的主要活性物种是 O₂^{-•}和•OH, 其主要反应途径如式(2)所示。

对于 Ag@AgX(X=Br, Cl, I)可见光催化反应机 理,当前主要有两种不同的认识。一是^[7,9,25]认为催化 剂表面上的纳米 Ag 在可见光照射下发生 SPR 效应, AgX 晶体具有负电性极化场,在此作用场下,纳米 Ag中的电子趋向Ag表面,并与溶解 O_2 作用生成 $O_2^{-\bullet}$; 纳米 Ag 中的空穴(h^+)则趋向 Ag/AgX 界面, 遂与 X⁻ 作用生成原子 X⁰, X⁰把污染物氧化分解,同时本身又 还原为 X⁻。h⁺与 X⁻作用生成 X⁰这一步骤活化能较大。 二是^[30-32]认为纳米 Ag 被光激发产生光生电子和空穴 对,电子迅速转移到 AgX 的导带,并被 O₂捕获,生 成O₂•或其他活性氧化物种,而空穴(h⁺)则直接参与氧 化反应,将污染物降解。在此过程中,Ag⁺从污染物中 得到电子而被还原为金属 Ag。本文作者认为,产生认 识分歧的原因主要是不同研究者所采用的制备方法和 制备条件不同,所得到的催化剂的晶体结构和形貌也 不相同,因而催化剂表面纳米 Ag 的 SPR 效应强度不 一,故可能有不同的机理。此外,对于施加外电场的 光电催化,纳米 Ag 中光生电荷的转移方向显然随外 加偏压的正负以及数值大小而变化。当对电极施加较 大负偏压时, AgX 负电性极化场强增大, 在 Ag/AgX 界面间存在指向 AgX 的外加电场力,因而光生电子由 AgX 的导带迁移至纳米 Ag 表面,光生空穴则向相反 方向迁移,即由纳米 Ag 向 AgX 界面迁移。简言之, 在可见光和较大负偏压作用下是第一种反应机理。考 虑到 DRS 表征结果: Ag@AgBr/CNT/Ni 薄膜的带隙 能与纯 AgBr 相同, CNT 和纳米 Ag 的引入没有形成 杂质能级;与Ag@AgBr/Ni薄膜相比较,该薄膜除光 吸收强度有所增强外,两薄膜的光吸收特性基本相同 (见文献[21]和本文 1.1 节)。再考虑到 EIS 测定结果:

CNT 在 AgX 催化剂中的存在,减小了薄膜的电荷传 递电阻,增强了光生电荷的分离能力。故可以推断 Ag@AgBr/ CNT/Ni 薄膜与 Ag@AgX 有基本相同的光 电催化反应机理。

根据实验探索和上述分析,提出负偏压和可见光作用下 Ag@AgBr/CNT/Ni 膜电极光电催化降解 RhB 的反应机理:

$Ag@AgBr/CNT+h\nu \longrightarrow$	
$Ag(e-h^+)@AgBr(e-h^+)/CNT$	(4)
$\mathrm{RhB}+h\nu \rightarrow \mathrm{RhB}^*$	(5)
$RhB^* + Ag@AgBr/CNT \longrightarrow$	
Ag@AgBr(e)/CNT+RhB ^{+•} (fast)	(6)
$Ag@AgBr(e)/CNT \longrightarrow Ag(e)@AgBr/CNT(e)$	

- (7)
- External circuit(e) \rightarrow Ag@AgBr(e)/CNT \rightarrow Ag(e)@AgBr/CNT(e) (8)

$$Ag(e)@AgBr/CNT(e)+O_{2} \longrightarrow$$

$$Ag@AgBr/CNT+O_{2}^{\bullet}(fast)$$
(9)

•
$$O_2^-$$
 + e + 2H⁺ \longrightarrow H₂O₂; H₂O₂ + e \longrightarrow •OH + OH⁻
(10)

$O_2^{\bullet} + RhB^{+\bullet} \longrightarrow Degradation \text{ products(fast)}$ (1)	1	1)
---	---	---	--	---

•OH +RhB^{+•} \longrightarrow Degradation products (fast) (12)

 $Ag(h^+) @AgBr/CNT \longrightarrow Ag^+ + Br^0 + CNT(slow)$

(13)

 $Br^0 + RhB \longrightarrow Degradation \text{ products} + Br^-$ (14)

$$Ag^+ + Br^- \longrightarrow AgBr$$
 (15)

式(4)表示在可见光照射下,Ag@AgBr/CNT/Ni 薄膜中的纳米Ag发生SPR效应,AgBr被激发产生光 生电子-空穴对。式(5)表示罗丹明B被可见光激发, 式(6)表示激发态的罗丹明B发生电离,电子注入AgBr 的导带。式(7)表示在负偏压作用下AgBr的导带中的 电子向纳米Ag和碳纳米管中迁移。式(8)意在说明在 负偏压下电子由外电路经由AgBr的导带进入纳米 Ag和CNT中。式(9)表明膜电极中纳米Ag和CNT中 的电子快速与溶解O₂作用生成O₂[•]。式(13)表示纳米 Ag中的空穴在负偏压下迁移至Ag/AgBr界面,并将 Br⁻离子氧化为Br⁰原子,此步骤活化能很大^[9],反应 速率很慢。光激发AgBr产生的空穴在负偏压下多数 被淬灭,故式(13)中的AgBr不再标注h⁺。为方便理解, 将上述机理示意于图10中。





图 10 Ag@AgBr/CNT/Ni 光电催化反应机理示意图 Fig. 10 Reaction mechanism over Ag@AgBr/CNT/Ni thin film photocatalyst under negative bias and visible light irradiation

3 结论

1) 在负偏压和可见光作用下, Ag@AgBr/CNT/Ni 膜电极具有极高的光电催化活性、极为显著的光电协 同效应和良好的催化稳定性。

2) 薄膜中具有突出 SPR 效应的纳米 Ag 和碳纳米 管对溶解氧的催化还原作用是光电催化活性和稳定性 提高的主要原因。

3) 在薄膜电极与溶液界面间同时生成的超氧负 离子自由基、羟基自由基和染料正离子自由基及其相 互作用对于染料的光电催化降解有决定性作用,是负 偏压下光电催化的本质。

4)用电化学和光电化学相结合的方法探索表面 等离子体光催化剂降解染料的机制是一种有效的方 法。

REFERENCES

- AWAZU K, FUJIMAKI M, ROCKSTUHL C, TOMINAGA J, MURAKAMI H, OHKI Y, YOSHIDA N, WATANABE T. A plasmonic photocatalyst consisting of silver nanoparticles embedded in titanium dioxide[J]. Journal of the American Chemical Society, 2008, 130: 1676–1680.
- [2] 张 骞,周 莹,张 钊,何 云,陈永东,林元华.表面等 离子体光催化材料[J]. 化学进展, 2013, 25(12): 2020-2027.
 ZHANG Qian, ZHOU Ying, ZHANG Zhao, HE Yun, CHEN Yong-fen, LIN Yuan-hua. Plasmonic photocatalyst[J].
 Progress in Chemistry, 2013, 25(12): 2020-2027.
- [3] 朱明山,陈彭磊,刘鸣华.银/卤化银:一类新型等离子体

光催化剂[J]. 化学进展, 2013, 25(2/3): 209-220.

ZHU Min-shan, CHEN Peng-lei, LIU Ming-hua. Ag/AgX (X=Cl, Br, I): A new type plasmonic photocatalysts[J]. Progress in Chemistry, 2013, 25(2/3): 209–220.

- [4] BURDA C, CHEN X, NARAYANAN R, EL-SAYED M A. Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes[J]. Chemical Reviews, 2005, 105: 1025–1102.
- [5] BRUS L. Noble metal nanocrystals: Plasmon electron transfer photochemistry and single-molecule Raman spectroscopy[J]. Accounts of Chemical Research, 2008, 41: 1742–1749.
- [6] XU Y G, XU H, YAN J, LI H M, HUANG L Y, ZHANG Q, HUANG C J, WAN H L. A novel visible-light-response plasmonic photocatalyst CNT/Ag/AgBr and its photocatalytic properties[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2013, 15: 5821–5830.
- [7] 陈 鹏, 刘红婧, 董 帆, 何詠基, 王海强, 吴忠标. 可见 光诱导 Ag/AgX 等离子体光催化净化 NO 的性能与机理[J].
 科学通报, 2016, 61(32): 3482–3489.

CHEN Peng, LIU Hong-jing, DONG Fan, HO Wing-Kei, WANG Hai-qiang, WU Zhong-biao. Performance and mechanism of visible-light-induced plasmonic photocatalytic purification of NO with Ag/AgX[J]. Chinese Science Bulletin, 2016, 61(32): 3482–3489.

- [8] WANG P, HUANG B B, QIN X Y, ZHANG X, DAI Y, WEI J, WHANGBO M H. Ag@AgCl: A highly efficient and stable photocatalyst active under visible light[J]. Angewandte Chemie (International ed. in English), 2008, 47: 7931–7933.
- [9] WANG P, HUANG B B, ZHANG X Y, QIN X, JIN H, DAI Y, WANG Z, WEI J, ZHAN J, WANG S, WANG J, WHANGBO M H. Highly efficient visible-light plasmonic photocatalyst Ag@AgBr[J]. European Journal of Chemistry, 2009, 15: 1821–1824.
- [10] 王 欢, 崔文权, 韩炳旭. Ag/AgX(X=Cl, Br, I)等离子共振光 催化剂的研究进展[J]. 化工进展, 2013, 32(2): 346-351.
 WANG Huan, CUI Wen-quan, HAN Bing-xu. Research progress of plasmonic Ag/AgX (X=Cl, Br, I) photocatalysts[J].
 Chemical Industry and Engineering Progress, 2013, 32(2): 346-351.
- [11] ZHANG H, FAN X, QUAN X, CHEN S, YU H T. Graphene sheets grafted Ag@AgCl hybrid with enhanced plasmonic photocatalytic activity under visible light[J]. Environmental Science and Technology, 2011, 45: 5731–5736.
- [12] ZHU M, CHEN P, LIU M. Graphene oxide enwrapped Ag/AgX (X=Br, Cl) nanocomposite as a highly efficient visible-light plasmonic photocatalyst[J]. ACS Nano, 2011, 5:

第30卷第2期

4529-4536.

- [13] ZHU M, CHEN P, LIU M. Ag/AgBr/graphene oxide nanocomposite synthesized via oil/water and water/oil microemulsions: A comparison of sunlight energized plasmonic photocatalytic activity[J]. Langmuir, 2012, 28: 3385–3390.
- [14] KIM Y K, PARK H. Light-harvesting multi-walled carbon nanotubes and CdS hybrids: Application to photocatalytic hydrogen production from water[J]. Energy & Environmental Science, 2011, 4: 685–694.
- [15] XU Y G, XIE M, ZHOU T, YIN S, XU H, JI H, LI H, ZHANG Q. In situ growth of Ag/AgCl on the surface of CNT and the effect of CNT on the photoactivity of the composite[J]. New Journal of Chemistry, 2015, 39: 5540–5547.
- [16] SHI H X, CHEN J Y, LI G Y, NIE X, ZHAO H, WONG P K, AN T. Synthesis and characterization of novel plasmonic Ag/AgX-CNTs (X=Cl, Br, I) nanocomposite photocatalysts and synergetic degradation of organic pollutant under visible light[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013, 5: 6959–6967.
- [17] 冷文华,朱红乔.结合(光)电化学方法研究光催化降解污染物反应[J].电化学,2013,19(5):437-443.
 LENG Wen-hua, ZHU Hong-qiao. An investigation of photocatalytic degradation reactions of pollutants by combination of (photo) electrochemical measurements[J]. Journal of Electrochemistry, 2013, 19(5): 437-443.
- [18] 杨 娟,戴 俊,赵进才,缪 娟. 负偏压作用下 TiO₂ 膜 电极光催化降解染料 MG 的机理研究[J]. 科学通报, 2009, 54(15): 2196-2204.
 YANG Juan, DAI Jun, ZHAO Jin-cai, MIU Juan. Mechanism of photocatalytic degradation of dye mg by TiO₂-film electrode with cathodic bias potential[J]. Chinese
- Science Bulletin, 2009, 54(15): 2196–2204.
 [19] YANG J, CHEN C, JI H, MA W H, MA W H, ZHAO J C. Mechanism of TiO₂-assisted photocatalytic degradation of dyes under visible irradiation: Photoelectrocatalytic study by TiO₂-film electrodes[J]. The journal of physical chemistry. B,
- [20] 籍宏伟,马万红,黄应平,赵进才,王正平.可见光诱导TiO2 光催化的研究进展[J].科学通报,2003,48(21):2199-2204.

2005, 109: 21900-21907.

JI Hong-Wei, MA Wan-Hong, HUANG Ying-Ping, ZHAO Jin-cai, WANG Zheng-ping. Progress in visible light-induced photocatalysis of TiO₂ [J]. Chinese Science Bulletin, 2003, 48(21): 2199–2204.

[21] 李爱昌,赵 娣,卢艳红,杨晓静,王 瑶,刘建新. 薄膜

表面等离子体光催化剂 Ag@AgBr/CNT/Ni 的制备和性能[J]. 无机化学学报, 2018, 34(11): 2009-2018.

LI Ai-chang, ZHAO Di, LU Yan-Hong, YANG Xiao-jing, WANG Yao, LIU Jian-xin. Preparation and properties of plasma photocatalyst Ag@AgBr/CNT/Ni thin films[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2018, 34(11): 2009–2018.

- [22] 李爱昌,宋 敏,赵莎莎,郭英杰.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[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 Ag@AgBr/Ni thin films at negative bias for rhodamine B[J].
 Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2016, 32(9): 1543-1551.
- [23] 李爱昌,李健飞,刘亚录,张建平,赵丽平,卢艳红. 负偏 压下(Ni-Mo)/TiO₂膜电极光电催化降解罗丹明B的性能和 机理[J]. 化学学报, 2013, 71(5): 815-821.
 LI Ai-chang, LI Jian-fei, LIU Ya-lu, ZHANG Jian-ping, ZHAO Li-ping, LU Yan-hong. Photoelectrocatalytic property and reaction mechanism of (Ni-Mo)/TiO₂ nano thin film at negative bias for rhodamine B[J]. Acta Chimica Sinica, 2013, 71(5): 815-821.
- [24] 刘华俊,彭天右,彭正合,戴 珂. Dy/WO₃ 光催化罗丹明
 B 的反应机理[J]. 武汉大学学报(理学版), 2007, 53(2):
 127-132.

LIU Hua-jun, PENG Tian-you, PENG Zheng-he, DAI Ke. Photocatalytic degradation mechanism of RB over Dy-doped WO₃ photocatalysts[J]. Journal of Wuhan University (Natural Science Edition), 2007, 53(2): 127–132.

- [25] JIANG J, ZHANG L. Rapid microwave-assisted nonaqueous synthesis and growth mechanism of AgCl/Ag, and its daylight-driven plasmonic photocatalysis[J]. Chemistry-A European Journal, 2011, 17: 3710–3717.
- [26] 丛燕青,李 哲,张 轶,王 齐,徐 谦,伏芳霞. Fe₂O₃/TiO₂ 纳米管的制备及其光电催化降解染料废水性 能[J]. 催化学报, 2012, 33(8): 1402-1409.
 CONG Yan-qing, LI Zhe, ZHANG Yi, WANG Qi, XU Qian, FU Fang-xia. Fabrication of Fe₂O₃/TiO₂ nanotube electrode and its photoelectrocatalytic performance in dye wastewater degradation[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2012, 33(8): 1402-1409.
- [27] BARD A J, FAULKER L R. Electrochemical Methods: Fundamentals and applications[M]. John New York: Wiley & Sons, 2001: 386.
- [28] 李爱昌,赵 娣,张苹苹,孙莹莹.Ag@AgBr/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 Ag@AgBr/Ni thin film and reaction mechanism[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2017, 45(1): 46–53.

- [29] 聂龙辉,黄征青,徐洪涛,张旺喜,杨柏蕊,方 磊,李帅 华. Ag@AgBr 光催化剂的制备及其可见光催化降解亚甲 基蓝反应性能[J]. 催化学报, 2012, 33(7): 1209-1216.
 NIE Long-hui, HUANG Zheng-qing, XU Hong-tao, ZHANG Wang-xi, YANG Bo-rui, FANG Lei, LI Shuai-hua. Synthesis of Ag@AgBr photocatalyst and its performance for degradation of methylene blue under visible-light irridiation[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2012, 33(7): 1209-1216.
- [30] ZHOU X F, HU C, HU X X, PENG T W. Plasmon-assisted degradation of toxic pollutants with Ag-AgBr/Al₂O₃ under visible-light irradiation[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114: 2746–2750.
- [31] TANG Y X, SUBRAMANIAM V P, LAU T H, LAI Y, GONG D, KANHERE P D, CHENG Y H, CHEN Z, DONG Z. In situ formation of large-scale Ag/AgCl nanoparticles on layered titanate honeycomb by gas phase reaction for visible light degradation of phenol solution[J]. Applied Catalysis B, 2011, 106: 577–585.
- [32] HU C, PENG T W, HU X X, Nie Y L, Zhou X F, Qu J H, He H. Plasmon-induced photodegradation of toxic pollutants with Ag-AgI/Al₂O₃ under visible-light irradiation[J]. Journal of the American Chemical Society, 2010, 132: 857–862.

Photoelectrocatalytic property and reaction mechanism of plasma photocatalyst Ag@AgBr/CNT/Ni film electrode at negative bias

LI Ai-chang, LU Yan-hong, LI Qing, CAO Ran, ZHAO Di

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

Abstract: In the purpose of preparing highly efficient and stable film plasma photocatalyst and exploring rule of its photocatalytic and photoelectrocatalytic degradation of organic pollutants, Ag@AgBr/CNT/Ni thin films were prepared by composite electroplating at a constant current. Its photoelectrocatalytic properties and stability were evaluated with Rhodamine B(RhB) as a model compound under the conditions of negative bias and visible light. Using electrochemical technique and adding active species trapping agents to the reaction system, the mechanism of photoeletrocatalytic degradation for the film was explored. The results show that the Ag@AgBr/CNT/Ni thin film prepared under the optimized conditions exhibits very high photoeletrocatalytic activity, remarkable Photoelectric synergistic effect and superior catalytic stability to decompose RhB. At optimum negative bias(-0.12 V) and under visible light irradiation in 3.0 min, the photoeletrocatalytic degradation rate of the Ag@AgBr/CNT/Ni thin film (i.e. 93.8%) is 5.4 times of that of Ag@AgBr/Ni thin film, and 23.4 times of that of P25 TiO2/ITO thin film. Compared with no cathodic bias, the photoeletrocatalytic degradation rate of the Ag@AgBr/CNT/Ni thin film to RhB is increased by 9.7 times. The photoeletrocatalytic activity keeps mostly unchanged after five recycled experiments. The improvement in photoelectrocatalytic activity for Ag@AgBr/CNT/Ni thin film can be mainly attributed to the catalysis of nano-Ag particles with outstanding SPR effect and carbon nanotubes in the film for the reduction of dissolved oxygen. The hydroxyl radical, the superoxide anion radical and the dye cationic radical have a decisive role on the photoelectrocatalytic degradation of dyes at negative bias under visible light.

Key words: Ag@AgBr/CNT/Ni thin film; surface plasmon resonance; negative bias; photoelectrocatalysis; reaction mechanism

Received date: 2019-03-13; Accepted date: 2019-09-02

Foundation item: Project(51502125) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project (E2016408035) the Natural Science Found of Heibei Province, China

Corresponding author: LI Ai-chang; Tel: +86-316-2188370; E-mail: aichangli@hotmail.com