



Ag@AgBr/GO/Ni 等离子体光阴极膜电极的 电荷转移机制和光电催化活性

赵 娣, 傅 丽, 刘洪燕, 陈 钰, 李桂花, 张心仪, 杜云志, 马佳柔

(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含少量氧化石墨烯(GO)的 Ag@AgBr/GO/Ni 表面等离子体膜电极, 该膜电极的表面微观形貌呈现出 GO 覆盖在 AgBr 颗粒表面的褶皱结构。纳米 Ag 分布在 AgBr 表面以及 GO 和 AgBr 接触的边缘, 尺寸分布从 10 nm 到 120 nm 基本上呈正态分布趋势, 颗粒尺寸多为 50~80 nm。作为光阴极 Ag@AgBr/GO/Ni 膜电极表现出优异的催化活性和循环稳定性, 光电化学过程与暗态的电化学过程的本质不同在于其存在光生电子由价带跃迁至导带而产生的光电流。在可见光照射和最佳阴极偏压下, 良好的光电协同效应、GO 优异的导电性能和较大颗粒纳米 Ag 增强的表面等离子体效应是 Ag@AgBr/GO/Ni 优异光电催化性能的主要原因。

关键词: Ag@AgBr/GO/Ni 膜电极; 表面等离子体共振; 光阴极; 电荷转移机制; 光电催化

文章编号: 1004-0609(2021)-12-3614-10

中图分类号: TF11.31

文献标志码: A

引文格式: 赵 娣, 傅 丽, 刘洪燕, 等. Ag@AgBr/GO/Ni 等离子体光阴极膜电极的电荷转移机制和光电催化活性[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(12): 3614–3623. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-36695

ZHAO Di, FU Li, LIU Hong-yan, CHEN Yu, et al. Charge transfer mechanism and photoelectrocatalytic activity of Ag@AgBr/GO/Ni plasma photocathode film electrode[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(12): 3614–3623. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-36695

光催化技术作为高效绿色低碳技术, 在环境保护和太阳能利用方面展现出巨大的潜力^[1-3]。最近可见光响应的 AgBr 光催化剂作为光敏半导体, 被广泛认为是传统光催化剂的潜在替代品之一^[4-5]。由于 AgBr 可初步分解为纳米 Ag 并形成 Ag/AgBr 复合材料^[6-7], 因而能够表现出较强的等离子体共振, 提高了光催化能力^[8-9]。同时研究表明, 若将恰当的物质作为掺杂剂或载体与 Ag/AgBr 构成复合催化剂, 可进一步提高光催化活性和稳定性。如 XU 等^[10]报道 Ag/AgBr/ZnFe₂O₄ 复合光催化剂具有显著提高的光催化抗菌性能和降解甲基橙的光催化活性。SHI 等^[11]开发的 Ag/AgBr/ZnO 可见光复合光催化剂, 对罗丹明 B 的光催化降解活性

明显增强。除此之外还有 Ag/AgBr/g-C₃N₄^[12]、Ag₂CO₃/Ag/AgBr^[13]和 Ag@AgBr/CNT^[14]等。

尽管如此, 寻找创新的、先进的纳米材料对于开发可见光条件下可循环利用的光催化剂来说仍是很有必要的。氧化石墨烯(GO)是石墨烯的氧化物, 由于其具有许多活性亲水含氧基团, 因而亲水性更佳, 更适合水体系中与半导体材料的复合^[15]。另外, GO 特殊的 π 共轭结构和优异的导电能力, 使其可作为电子受体, 提高半导体光生电子的迁移速率, 减少光生电子和空穴的复合, 从而提高光催化活性。同时其超大的比表面积, 使污染物易于吸附在催化剂表面, 在降解污染物方面表现出明显的催化性能增强。此外, 据文献^[16]报道, GO 可以调

基金项目: 河北省高等教育教学改革研究与实践项目(2020GJJG263); 廊坊师范学院物理化学一流本科课程建设项目; 大学生创新创业项目训练计划项目(Y202010100032); 河北省自然科学基金青年项目(B2019408018)

收稿日期: 2021-02-25; **修订日期:** 2021-06-16

通信作者: 赵 娣, 副教授, 硕士; 电话: 0316-2188370; E-mail: zhaodi@lfnu.edu.cn

节光催化剂的尺寸和形态,这对于形貌依赖的光催化剂来说无疑是非常有利的。

随着近年来 GO 大规模合成技术的发展,将 GO 与 AgBr 复合,可使 AgBr 基光催化剂的合成成本大大降低。而目前此类复合材料多数是以氧化石墨烯为模板制备含大量 GO 的 Ag@AgBr/GO 复合材料(属于 GO 基复合材料),同时多为粉体材料研究其光催化性能^[17-18]。而粉体光催化剂降解污染物主要是在悬浮液中进行的,由于所有反应都发生在同一个粒子上,因而无法揭示自由基物种的不同作用。而区分这些自由基的形成和反应是很重要的^[19]。事实上,这个问题可以通过施加一个适当的偏压来解决。将光催化与电化学技术相结合,不但可以显著提高催化效率,还可以通过施加偏压来控制电极上自由基的形成,进而研究有机污染物在不同偏压下的降解机制^[20-24]。本文作者采用电化学共沉积法制备了含少量 GO 的 Ag@AgBr/GO/Ni 复合膜电极,研究了其在可见光下作为光阴极的光电催化活性、稳定性以及电荷转移机制,并初步提出了负偏压下光电催化降解罗丹明 B 的机理。

1 实验

1.1 Ag@AgBr/GO/Ni 膜电极的制备和表征

Ag@AgBr/GO/Ni 膜电极的制备由两步构成:

1) 电沉积法制备 Ag/Ni 薄膜。具体步骤详见文献^[25]; 2) 将 AgBr 和 GO 共沉积于 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(1.0 cm×2.0 cm)作阳极,不锈钢片(3.0 cm×4.0 cm)为阴极,向 NaBr 和(NH₄)₃PO₄ 混合水溶液中加入 10 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, pH=8.0, NaBr 和 (NH₄)₃PO₄ 浓度分别为 0.3 mol/L 和 1.0 mol/L, GO 浓度为 0.2 g/L)。在自然光和电流密度为 2.5 mA/cm² 下恒电流电沉积 18 min。后处理条件为 140 °C 下保温 1 h。

用 SUPRA55 扫描电镜观察膜电极的表面微观形貌。用 D8 Advance X 射线衍射仪、Renishaw invia reflex 拉曼光谱仪、F-4600 荧光光谱仪和 UV-3600 分光光度计进行晶型结构、物相分析以及光谱特性的测定。

1.2 光电催化实验

以 Ag@AgBr/GO/Ni 膜电极(或同尺寸的 Ag@AgBr/Ni 薄膜)为工作电极,铂片电极为辅助电极,饱和甘汞电极为参比电极,罗丹明 B 和 Na₂SO₄ 的混合溶液为电解液(*V*=14 mL, $\rho(\text{RhB})=20 \text{ mg/L}$, $c(\text{Na}_2\text{SO}_4)=0.1 \text{ mol/L}$),用 DJS-292 型恒电位仪施加偏压。用 CHI660c 电化学工作站测定线性电势扫描伏安曲线。以氙灯为模拟光源,控制光强度为 110 mW/cm² 进行光(电)催化实验。其他条件详见本实验室的前期报道^[20]。

2 结果与讨论

2.1 结构和化学组成表征分析

图 1(a)和(b)所示为 Ag@AgBr/Ni 薄膜的 SEM 像。从图中可以看出,Ag@AgBr/Ni 薄膜表面由大小不等的不规则颗粒构成,在大颗粒表面密集分布着球形或类球形的纳米 Ag 颗粒,其粒径分布在 10~80 nm 之间,更多的是 25~60 nm(见图 1(c))。图 1(d)和(e)所示为 Ag@AgBr/GO/Ni 复合薄膜的 SEM 像,可以看出 GO 覆盖在 AgBr 颗粒表面并形成褶皱结构。复合薄膜中纳米 Ag 多为球状或类球状,且不仅分布在 AgBr 表面,在 GO 和 AgBr 边界也分布着尺寸较大的纳米 Ag。图 1(f)所示为 Ag@AgBr/GO/Ni 复合薄膜表面纳米 Ag 的粒径分布图。由图 1(f)可以看出,复合薄膜表面纳米 Ag 的尺寸分布范围从 10 nm 到 120 nm,基本呈正态分布趋势,颗粒尺寸多为 50~80 nm。从理论上可知,由于较大的纳米粒子具有更大的横截面,会表现出共振红移,因而在光学上比较小的粒子更重要^[26]。复合薄膜较大纳米银粒子的存在有利于扩大等离子体响应,使其在可见光区的光吸收范围得以扩大^[27]。

图 2 所示为 Ag@AgBr/Ni 薄膜和 Ag@AgBr/GO/Ni 复合薄膜的 XRD 谱。由图 2 可见,两薄膜的衍射峰位相同,与面心立方晶系 AgBr 晶体相对应(PDF No.06-0483)^[28]。且峰形尖锐,说明 AgBr 具有良好的结晶性能。而且两薄膜峰型也相近,说明 GO 的加入并未使 AgBr 的晶体结构发生明显改变^[28]。而在 Ag@AgBr/GO/Ni 复合薄膜的衍射图中未检测到单质 Ag 和 GO 的特征衍射峰,这是它们的含量较少、衍射峰强度较弱的缘故^[15, 28]。

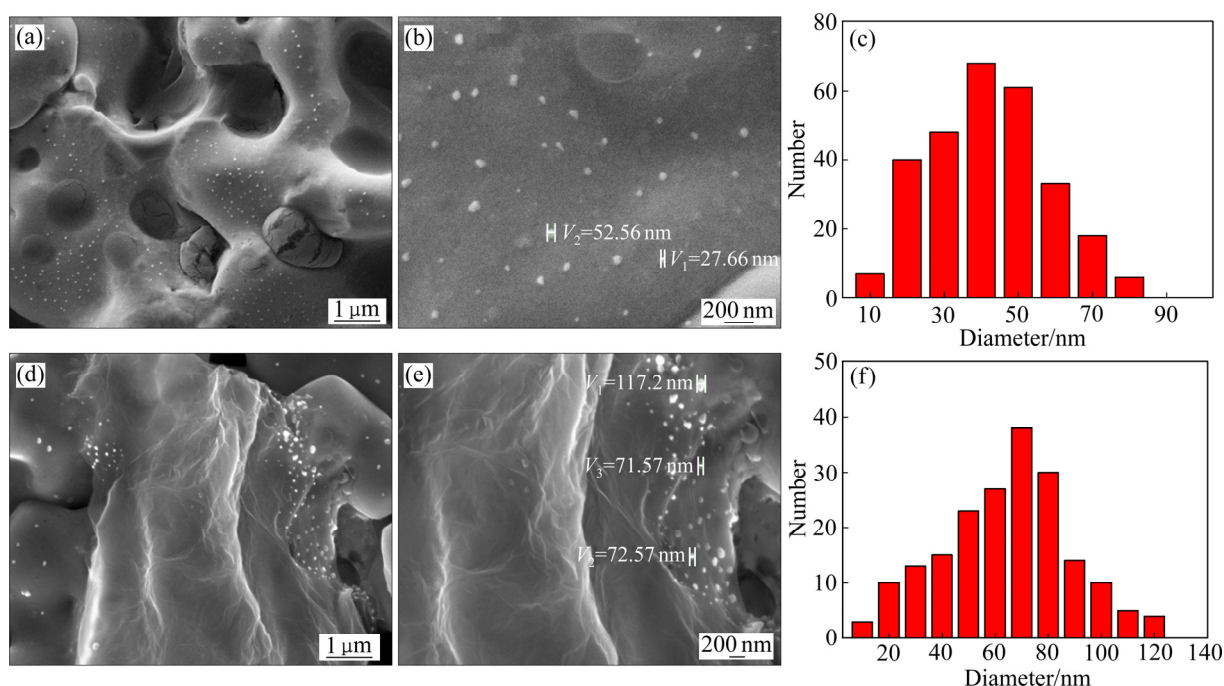


图1 薄膜的SEM像和薄膜表面纳米Ag的粒径分布图

Fig. 1 SEM images of thin films and Ag NPs diameters distributions on surface of thin films: (a), (b) SEM image, Ag@AgBr/Ni; (c) Ag NPs diameter distribution, Ag@AgBr/Ni; (d), (e) SEM image, Ag@AgBr/GO/Ni; (f) Ag NPs diameter distribution, Ag@AgBr/GO/Ni

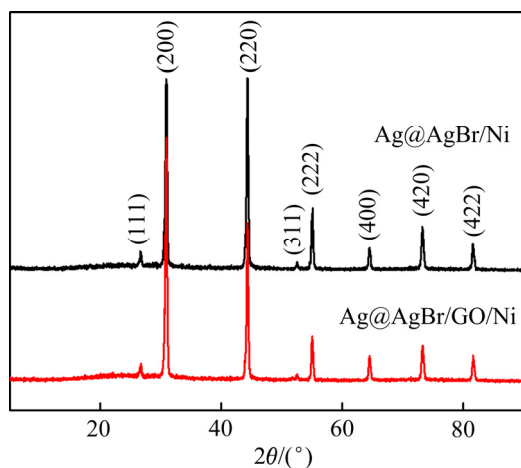


图2 薄膜的XRD谱

Fig. 2 XRD patterns of Ag@AgBr/Ni and Ag@AgBr/GO/Ni thin films

为进一步研究 Ag@AgBr 纳米颗粒和 GO 片之间的电荷相互作用,对 Ag@AgBr/GO/Ni 复合薄膜和 GO 进行了 Raman 光谱测试,结果如图 3 所示。由 GO 的 Raman 谱可以清晰看到 GO 的 D 谱带(1348 cm^{-1})和 G 谱带(1600 cm^{-1})的特征峰。而 Ag@AgBr/GO/Ni 复合薄膜的 G 谱带(1591 cm^{-1})相比原始 GO 的 G 谱带向低频移动了 9 cm^{-1} 。这一结

果说明在 Ag@AgBr/GO/Ni 复合薄膜中,Ag@AgBr 和 GO 分别作为电子给体和电子受体^[29-30]。同时,对比两谱图可以看出,Ag@AgBr/GO/Ni 复合薄膜的 D 和 G 谱带的强度较原始 GO 均明显增大。这是由于纳米 Ag 诱导的表面等离子共振(SPR)场引起的类似表面增强拉曼散射(SERS)的效果^[31]。

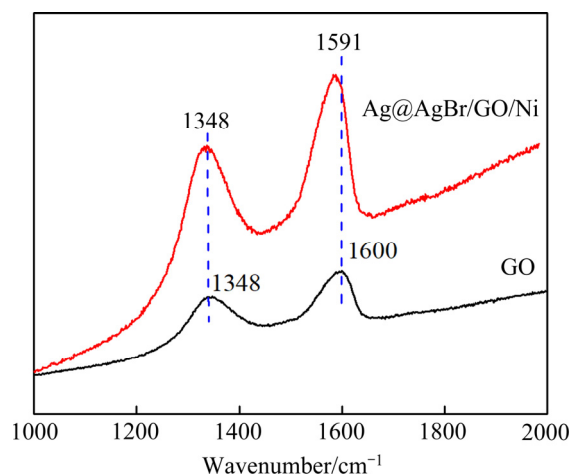


图3 薄膜的Raman谱图

Fig. 3 Raman spectra of GO and Ag@AgBr/GO/Ni thin films

图 4 所示为 Ag@AgBr/GO/Ni 复合薄膜和 Ag@AgBr/Ni 薄膜的紫外可见漫反射光谱图。由图 4 可以看出, Ag@AgBr/GO/Ni 复合薄膜在紫外区和可见区的吸光度均表现出明显增大, 吸光能力较 Ag@AgBr/Ni 显著增强。这归因于一方面复合薄膜中纳米银的颗粒尺寸较大(根据 SEM 结果显示), 使得等离子体共振效应增强, 光吸收范围扩大; 另一方面 GO 与 Ag@AgBr 的相互作用, 增强了复合薄膜的吸光性能。

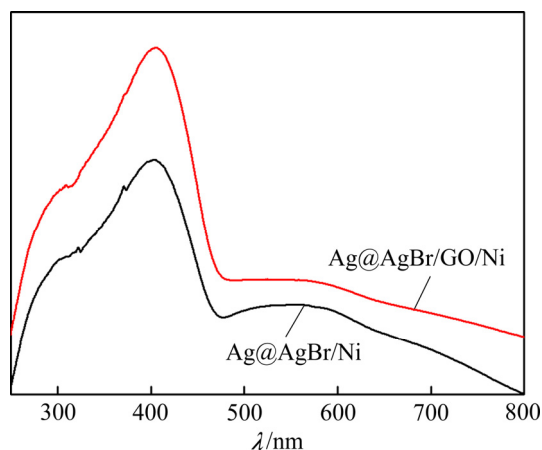


图 4 薄膜的 DRS 谱

Fig. 4 UV-Vis DRS spectra of Ag@AgBr/GO/Ni and Ag@AgBr/Ni thin films

2.2 Ag@AgBr/GO/Ni 膜电极的光电催化性能

2.2.1 光阴极的光电催化活性

图 5 所示为 Ag@AgBr/GO/Ni 膜电极在光催化和不同负偏压下(即膜电极作为光阴极)的光电催化降解罗丹明 B 的曲线。由图 5(a)可以看出, 施加负偏压膜电极的光电催化活性高于未施加偏压时薄膜的光催化活性。且随着负偏压绝对值的增加, 降解率呈现先增加后减小的趋势。当负偏压为 -0.2 V(相对于 SCE)时, 光电催化活性最高。光电催化 6 min 时, 降解率可达 97.6%, 是未施加偏压的光催化降解率(10.0%)的 9.76 倍; 同时是 Ag@AgBr/Ni 薄膜在其最佳负偏压(-0.1 V)^[32]下的光电催化活性(44.1%)的 2.2 倍。图 5(b)为相对应的动力学曲线, 可以看出, 所有体系均满足准一级动力学反应, 相关速率常数已列入表 1 中。

由表 1 数据可知, Ag@AgBr/GO/Ni 复合薄膜在最佳负偏压 -0.2 V 时的光电催化速率常数为 0.57451 min^{-1} , 是光催化速率常数(0.01808 min^{-1})

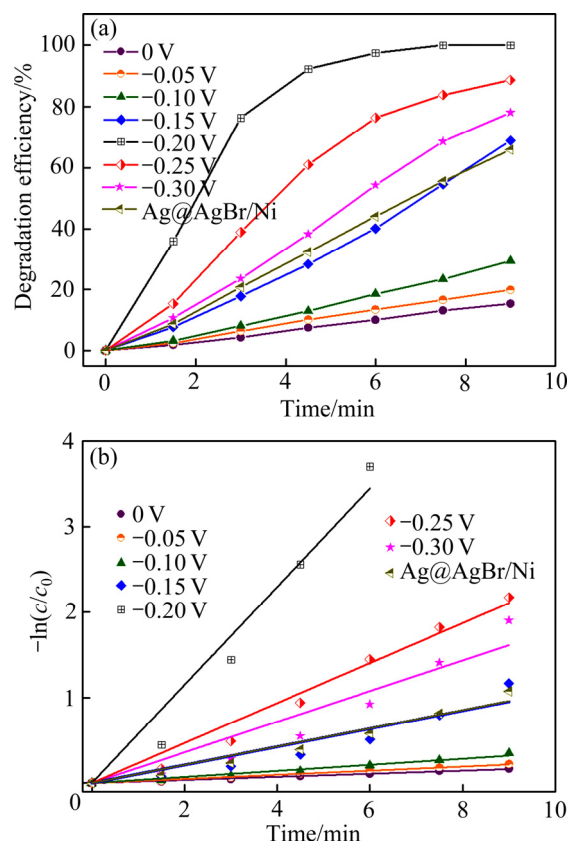


图 5 可见光下不同薄膜不同负偏压下对 RhB 的降解率随时间的变化和相应动力学曲线

Fig. 5 Degradation efficiencies of RhB using different films at different negative bias under visible light irradiation(a) and corresponding kinetic curves(b)

表 1 不同条件和体系下光(电)催化降解过程的表现速率常数

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

Photocatalyst thin film	Applied bias/V	K_{app}/min^{-1}	R^2
Ag@AgBr/GO/Ni	0	0.01808	0.99578
	-0.05	0.02412	0.99799
	-0.10	0.03562	0.99014
	-0.15	0.10601	0.9499
	-0.20	0.57451	0.98222
	-0.25	0.23401	0.98944
	-0.30	0.17933	0.95372
Ag@AgBr/Ni	-0.10	0.10668	0.9815

的 31.8 倍, 是 Ag@AgBr/Ni 薄膜(0.10668 min^{-1})的 5.4 倍。以上数据表明, 在可见光照射下, 加入少量 GO 可显著提高 Ag@AgBr 的光电催化活性。

2.2.2 光电协同效应

图6所示为Ag@AgBr/GO/Ni薄膜分别在光催化(PC, 开启光源, 不施加电场)、电催化(EC, 关闭光源, 施加偏压为-0.2 V)和光电催化(PEC, 开启光源, 施加偏压为-0.2 V)降解罗丹明B的性能比较。由图6可见, 反应6 min, 光电催化的降解率(97.6%)是光催化(10.0%)和电催化(19.7%)降解率之和的3.3倍, 表现出突出的光电协同效应。为了确定PC和EC过程之间是否存在相互作用, 将二者降解率的加和与PEC过程进行了比较。在所考察的时间段内, PC+EC的降解效率均低于PEC的。说明光电催化过程不是光催化和电催化过程简单的叠加, 而是光能和电场共同作用产生的光电协同效应的结果。

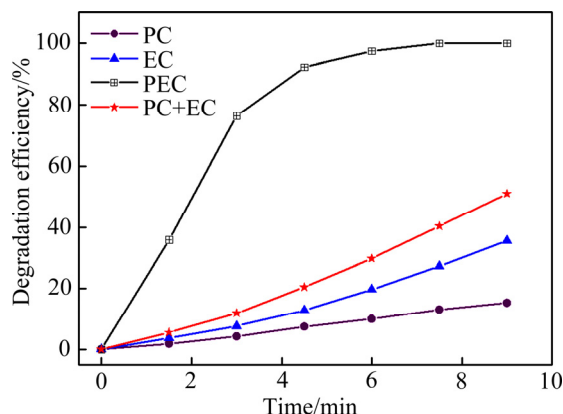


图6 Ag@AgBr/GO/Ni薄膜不同催化过程的性能比较

Fig. 6 Comparison of photocatalytic (PC), electrocatalytic (EC) and PEC activity of Ag@AgBr/GO/Ni thin film (Applied cathodic bias during EC and PEC processes is -0.2 V)

2.2.3 光电催化稳定性

为了确定Ag@AgBr/GO/Ni膜电极在-0.2 V下的光电催化稳定性, 进行了5次连续循环降解罗丹明B的实验, 其结果如图7所示。由图7可以看出, 5次循环终态(光电催化9 min)的降解率依次分别为100%、95.1%、98.8%、92.3%、92.5%, 变化值小于8%。说明该膜电极作为光阴极具有优异的稳定性能。

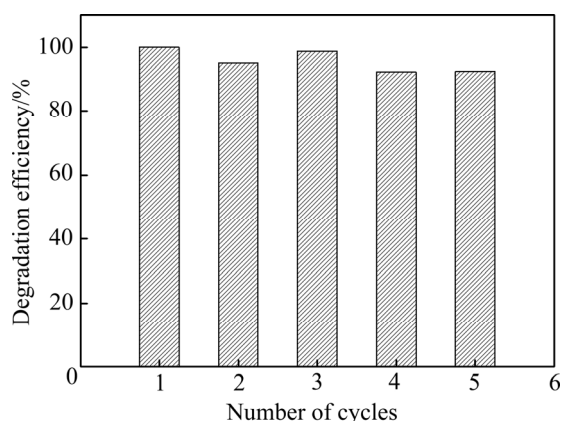


图7 Ag@AgBr/GO/Ni膜电极的光电催化稳定性

Fig. 7 PEC stability of Ag@AgBr/GO/Ni for degradation of RhB under -0.2 V bias

生光激发的发射光子的能量分布, 这有助于理解半导体材料中电子-空穴对的行为和电荷转移机制。图8所示为Ag@AgBr/Ni薄膜和Ag@AgBr/GO/Ni复合薄膜的光致发光谱图。可以看出, 两种薄膜在可见光范围内具有相似的发射峰。在470 nm处发射的光子能量约等于AgBr的带隙, 此处发射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。与Ag@AgBr/Ni薄膜相比, Ag@AgBr/GO/Ni复合薄膜在400~600 nm范围内荧光发射强度明显减弱。这主要是由于GO优异的导电性能, 可使界面电荷快速从AgBr的导带转出, 从而抑制光生电子空穴的复合, 导致荧光猝灭。这有利于其光催化量子产率和光电催化活性的提高。

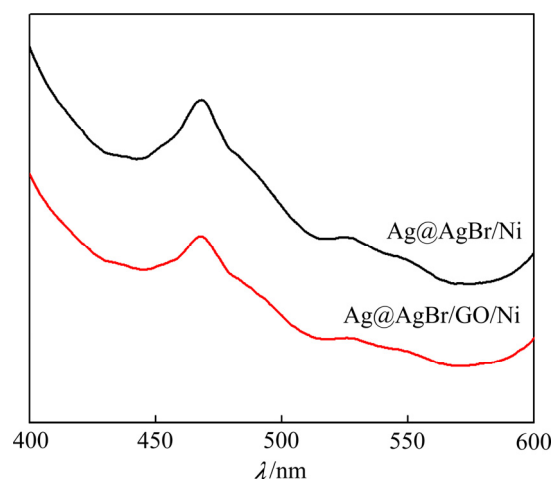


图8 薄膜的光致发光谱图

Fig. 8 Photoluminescence spectra of Ag@AgBr/Ni and Ag@AgBr/GO/Ni thin films

2.3 光电催化机制

2.3.1 光阴极的电荷转移机制

光致发光光谱法是测量在特定波长窗口中产

为了理解最佳负偏压的存在和进一步研究 Ag@AgBr/GO/Ni 膜电极作为光阴极的电荷转移机制, 采用线性电势扫描伏安法测定了 Ag@AgBr/GO/Ni 薄膜分别在光照(曲线 a)和暗态(曲线 b)下的电流-电位曲线(实验由高电位向低电位扫描, 扫速为 50 mV/s), 如图 9 所示。由图 9 中曲线 a 和 b 可以看出, 当电位由开路电位(0 V)向低电位扫描时, 随着电位的负移, 光电流密度和暗态时的电流密度均逐渐增加。这是由于随着体系电位的负移, 加速了 $\text{O}_2 + \text{e} = \cdot\text{O}_2^-$; $\cdot\text{O}_2^- + 2\text{H}^+ + \text{e} = \text{H}_2\text{O}_2$; $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{e} = \cdot\text{OH} + \text{OH}^-$ 等一系列反应的速度, 因而电流密度逐渐增大。而暗态电化学反应和可见光照射下的光电化学过程的本质区别在于是否存在由于光生电子的跃迁而产生的光电流。为了更明显地表示二者的差异, 将曲线 a 和曲线 b 同一电位下的电流密度相减, 再对电位作图即得到曲线 c, 即曲线 c 为可见光照射下的光电流密度与暗态下电流密度的差值 ΔJ ($\Delta J = J_a - J_b$) 随电位 φ 的变化曲线。由曲线 c 可以看出, ΔJ 随 φ 的负移呈现先增大后减小的趋势, 在 $\varphi = -0.2$ V (即偏压为 -0.20 V) 时, ΔJ 达最大。这与图 5 所得最佳负偏压相同。当 -0.2 V $< \varphi < 0$ V 时, 所施加的负偏压绝对值较小, 此时表现为光化学过程发挥主要作用。对于可见光照射下的光电化学过程, 由于存在 Ag@AgBr/GO/Ni 膜电极中的光生电子由价带跃迁至导带, 使得导带电子的数量和生成速率均比暗态电化学反应的大, 因而更有利于 $\text{O}_2 + \text{e} = \cdot\text{O}_2^-$ 等反应的进行, 即电流密度增速快, ΔJ 逐渐增大; 而当 $\varphi < -0.2$ V 时, 所施加的负偏压绝对值较大, 表现为电化学过程发挥主要作用。此时

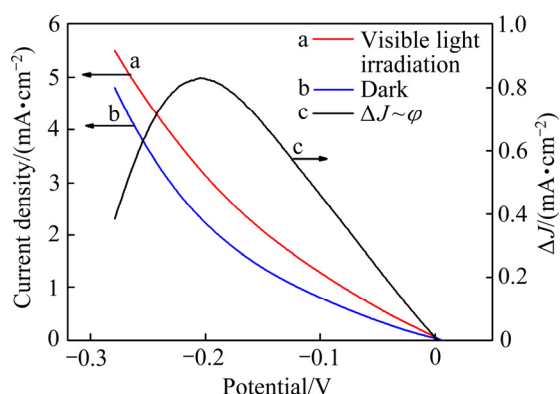


图 9 Ag@AgBr/GO/Ni 膜电极作为工作电极的电流-电位曲线

Fig. 9 Current-potential curves of Ag@AgBr/GO/Ni film electrode as working electrode

由于由外电路注入导带的电子越来越多, 不利于光生电子由价带跃迁至导带, 相当于抑制了光化学过程, 因而光电流较暗态电流增速减小, ΔJ 开始减小。只有偏压适中时, 光电协同效应最佳, 光电催化的降解率才最大。这与光电催化反应(见图 5)出现最佳负偏压的结论是一致的。

2.3.2 反应系统中的活性物质

在可见光和负偏压下的光电催化降解染料的过程中, 主要可能的活性物质是 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ ^[33-34], 为了探索他们的作用机制, 本实验在催化体系中分别加入不同活性物质捕获剂, 并测定其在 -0.2 V 下的光电催化降解率, 其结果如图 10 所示。其中草酸铵(AO)作为空穴(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罗丹明 B 的初始浓度之比为 100:1^[14-15, 25]。由图 10(a)和(b)可以看出, 不加任何捕获剂时光电催化降解 RhB 6 min, 降解率为 97.6%, 且符合准一级动力学反应, 速率常数为 0.5745 min^{-1} 。向体系中通入 N_2 后, 降解率迅速下降, 在光电催化 6 min 后, 降解率仅为 13.4%, 速率常数仅为 0.02521 min^{-1} , 这证实了在负偏压下阴极活性物质的活性大于阳极活性物质。而加入 BQ 后, 降解率仅为 16.4%, 速率常数也下降为 0.03135 min^{-1} , 说明 $\cdot\text{O}_2^-$ 是此光电催化过程中的主要活性物质。向溶液中加入 TBA, 光电催化 6 min, 降解率为 45.1%, 说明 $\cdot\text{OH}$ 也是降解罗丹明 B 的主要活性物质, 但其催化活性不如 $\cdot\text{O}_2^-$ 。而向体系中加入 h^+ 捕获剂 AO 时, 光电催化 6 min 的降解率为 73.8%, 与未加入捕获剂的数据相比, 降解率也有所下降, 但下降值较小, 且在恒定电极偏压(-0.2 V)下加入空穴捕获剂, 与不加空穴捕获剂条件下将偏压由 -0.20 V 继续负移(见图 5)的作用是相同的。与图 5(a)数据相比, 在阴极偏压为 -0.25 V 时, 光电催化 6 min, 降解率为 76.5%, 这与图 10 加入空穴捕获剂的结果是一致的, 因此说明 h^+ 不是光电催化 RhB 的活性物质。事实上, 文献[33, 35]中的研究结果和本文作者的研究结果^[20, 34]表明, 在光电催化反应中, 阳离子染料罗丹明 B 有 RhB 和 $\cdot\text{RhB}^+$ 两种存在形式, 其中 $\cdot\text{RhB}^+$ 与 $\cdot\text{O}_2^-$ 或 $\cdot\text{OH}$ 的反应是较快速的反应, 而 RhB 与 $\cdot\text{O}_2^-$ 或 $\cdot\text{OH}$ 的反应是慢反应。加大负偏压(或加入空穴捕获剂)不仅不利于光电协同效

应, 同时会抑制 $\cdot\text{RhB}^+$ 的生成速率, 使得催化剂表面附近 $\cdot\text{RhB}^+$ 的浓度减小, 因而降解率下降。

由图 10 的结果可看出, 罗丹明 B 通过 $\cdot\text{RhB}^+$ 与阴极活性物质作用而被降解是 $\text{Ag}@\text{AgBr}/\text{GO}/\text{Ni}$ 膜电极作为光阴极光电催化的主要反应途径。

2.3.3 光电催化机理

根据本工作的探索和当前人们的认识^[36-37], 提出可见光下 $\text{Ag}@\text{AgBr}/\text{GO}/\text{Ni}$ 膜电极作为光阴极时

光电催化降解罗丹明 B 的反应机理示意图如图 11 所示。

1) 染料正离子自由基 $\cdot\text{RhB}^+$ 的形成。在可见光下, 阳离子染料 RhB 被激发(反应(1)), 激发态的罗丹明 B 分子向的导电(CB)注入电子, 进一步生成 $\cdot\text{RhB}^+$ (反应(2)), 并在阴极膜电极表面富集。

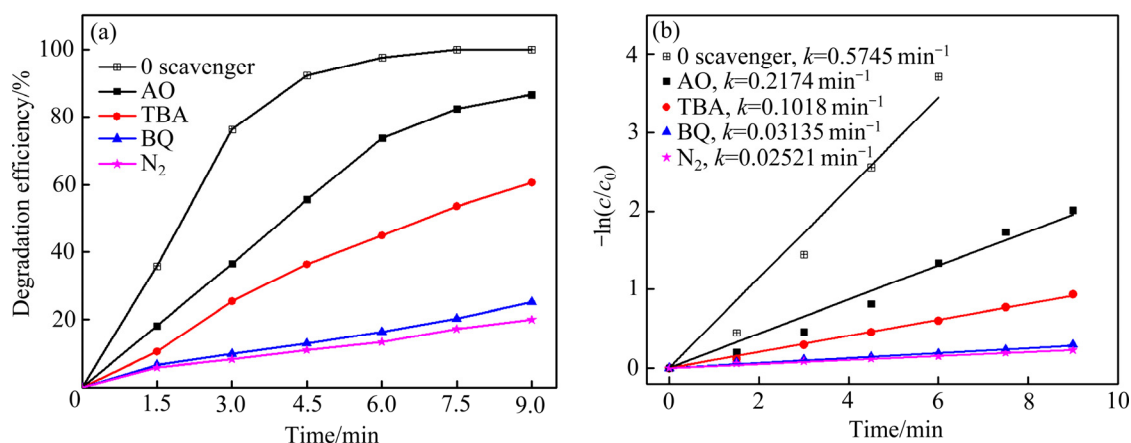


图 10 不同捕获剂对 $\text{Ag}@\text{AgBr}/\text{GO}/\text{Ni}$ 薄膜光电催化降解 RhB 的影响及相应动力学曲线

Fig. 10 Effect of different scavengers on PEC degradation of $\text{Ag}@\text{AgBr}/\text{GO}/\text{Ni}$ thin films on RhB(a) and corresponding kinetic curves(b)

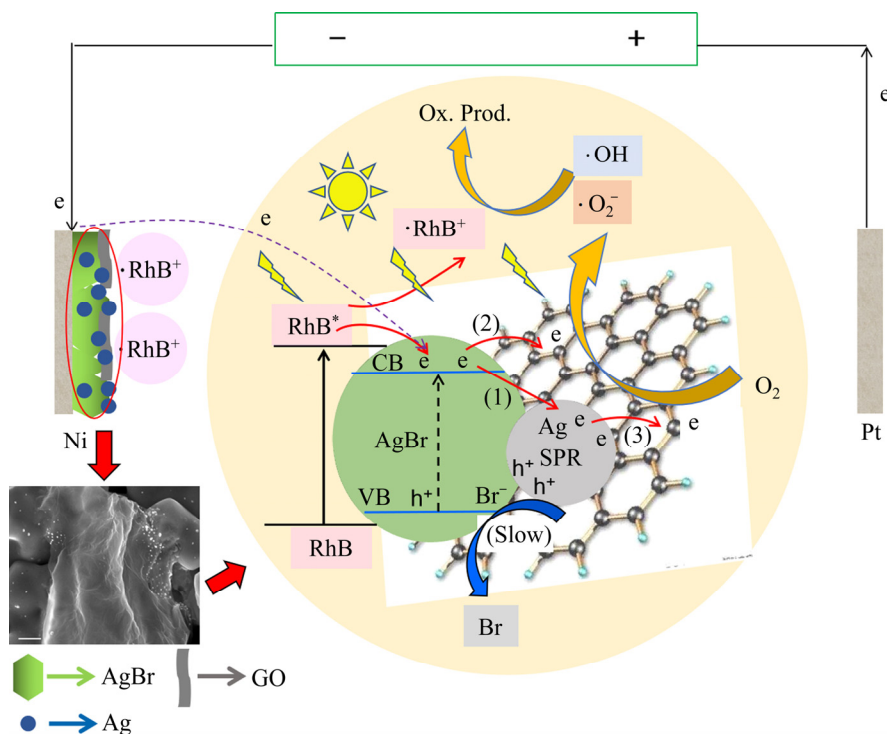


图 11 $\text{Ag}@\text{AgBr}/\text{GO}/\text{Ni}$ 光电催化反应机理示意图

Fig. 11 Schematic diagram of possible mechanism for PEC degradation on $\text{Ag}@\text{AgBr}/\text{GO}/\text{Ni}$ film electrode under visible light irradiation

2) $\bullet\text{O}_2^-$ 和 $\bullet\text{OH}$ 活性物质的生成。在可见光照射下, AgBr 被激发产生光生电子和空穴, 纳米 Ag 发生 SPR 效应。同时作为光阴极, 在外加阴极偏压下, 电子(包括外电路电子和光生电子)由 AgBr 导带中的电子通过 Ag/AgBr 和 GO/AgBr 界面 Schottky 势垒迁移到纳米 Ag 和 GO 中^[37-38](分别对应图(11)中途径(1)和途径(2)), 并且由于 GO 的 π 共轭结构, 电子的迁移速率非常快, 纳米 Ag 中的电子亦可迁移至 GO 中(途径(3))^[28, 38-39], 这不仅有利于电子和空穴的有效分离, 还加速了在纳米 Ag 及 GO 表面电子与溶解氧结合, 从而生成阴离子活性物质 $\bullet\text{O}_2^-$ 和 $\bullet\text{OH}$ 。

3) $\bullet\text{O}_2^-$ 和 $\bullet\text{OH}$ 与 $\bullet\text{RhB}^+$ 快速反应而使染料降解的反应式为



3 结论

1) Ag@AgBr/GO/Ni 表面等离子体膜电极作为光阴极具有优异的催化活性和循环稳定性。光电化学过程和暗态的电化学过程的本质不同在于存在光生电子由价带跃迁至导带而产生的光电流。

2) 在可见光照射下, 施加一定的阴极偏压可显著提高催化活性, 而绝对值过大的阴极偏压不但会抑制光化学过程, 还会使染料正离子自由基($\bullet\text{RhB}^+$)的生成速率减小, 因而只有施加适中的阴极偏压, 才可使光电协同效应发挥至最佳。

3) GO 优异的导电性能和较大颗粒纳米 Ag 增强的表面等离子体效应, 也是 Ag@AgBr/GO/Ni 优异光电催化性能的主要原因。

REFERENCES

- [1] WANG P, HUANG B B, DAI Y, et al. Plasmonic photocatalysts: Harvesting visible light with noble metal nanoparticles[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012, 14(28): 9813-9825.
- [2] ZENG D B, YANG K, YU C L, et al. Phase transformation and microwave hydrothermal guided a novel double Z-scheme ternary vanadate heterojunction with highly efficient photocatalytic performance[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 237: 449-463.
- [3] KE J, ADNAN Y M, KONG Y, et al. Nanostructured ternary metal tungstate-based photocatalysts for environmental purification and solar water splitting: A review[J]. *Nano-Micro Letters*, 2018, 10(4): 1-27.
- [4] WANG P, HUANG B B, ZHANG X Y, et al. Highly efficient visible light plasmonic photocatalyst Ag@AgBr[J]. *Chemistry—A European Journal*, 2009, 15(8): 1821-1824.
- [5] 朱明山, 陈鹏磊, 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): 210-220.
ZHU Ming-shan, CHEN Peng-lie, LIU Ming-hua. Ag/AgX (X=Cl, Br, I): A new type plasmonic photocatalysts[J]. *Progress in Chemistry*, 2013, 25(2/3): 210-220.
- [6] HOU W B, CRONIN S B. A review of surface plasmon resonance-enhanced photocatalysis[J]. *Advanced Functional Materials*, 2013, 23(13): 1612-1619.
- [7] LIN S L, LIU L, HU J S, et al. Nano Ag@AgBr surface-sensitized Bi₂WO₆ photocatalyst: Oil-in-water synthesis and enhanced photocatalytic degradation[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 324: 20-29.
- [8] CAI B, LV X Y, GAN S Y, et al. Advanced visible-light-driven photocatalyst upon the incorporation of sulfonated graphene[J]. *Nanoscale*, 2013, 5: 1910.
- [9] PIRHASHEMI M, HABIBI-YANGJEH A. Ultrasonic-assisted preparation of plasmonic ZnO/Ag/Ag₂WO₄ nanocomposites with high visible-light photocatalytic performance for degradation of organic pollutants[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, 491: 216-229.
- [10] XU Y G, LIU Q Q, LIU C C, et al. Visible-light-driven Ag/AgBr/ZnFe₂O₄ composites with excellent photocatalytic activity for E. coli disinfection and organic pollutant degradation[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, 512: 555-566.
- [11] SHI L, LIANG L, MA J, et al. Highly efficient visible light-driven Ag/AgBr/ZnO composite photocatalyst for degrading Rhodamine B[J]. *Ceramics International*, 2014, 40: 3495-3502.
- [12] XU Y G, XU H, YAN J, et al. A plasmonic photocatalyst of Ag/AgBr nanoparticles coupled with g-C₃N₄ with enhanced visible-light photocatalytic ability[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2013, 436: 474-483.
- [13] LI J J, XIE Y L, ZHONG Y J, et al. Facile synthesis of Z-scheme Ag₂CO₃/Ag/AgBr ternary heterostructured nanorods with improved photostability and photoactivity[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3: 5474-5481.
- [14] 李爱昌, 卢艳红, 李 青, 等. 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[J]. *中国*

- 有色金属学报, 2020, 30(2): 401–410.
- LI Ai-chang, LU Yan-hong, LI Qing, et al. Photoelectrocatalytic property and reaction mechanism of plasma photocatalyst Ag@AgBr/CNT/Ni film electrode at negative bias[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2020, 30(2): 401–410.
- [15] 赵 娣, 刘洪燕, 李桂花, 等. 可见光高催化活性 GO/Ag₃PO₄/Ni 复合薄膜的制备和性能[J]. 无机化学学报, 2020, 36(2): 253–260.
- ZHAO Di, LIU Hong-yan, LI Gui-hua, et al. Preparation and properties of Graphene-oxide/Ag₃PO₄/Ni composite films with high photocatalytic activity under visible light[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2020, 36(2): 253–260.
- [16] YANG X F, CUI H Y, LI Y, et al. Fabrication of Ag₃PO₄-graphene composites with highly efficient and stable visible light photocatalytic performance[J]. ACS Catalysis, 2013, 3: 363–369.
- [17] HUANG X, QI X, BOEY F, et al. Graphene-based composites[J]. Chemical Society Reviews, 2012, 41: 666–686.
- [18] HUANG X, YIN Z, WU S, et al. Graphene-based materials: synthesis, characterization, properties, and applications[J]. Small, 2011, 7: 1876–1902.
- [19] ESWAR N K, ADHIKARI S, RAMAMURTHYA P C, et al. Efficient interfacial charge transfer through plasmon sensitized Ag@Bi₂O₃ hierarchical photoanodes for photoelectrocatalytic degradation of chlorinated phenols[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2018, 20: 3710–3723.
- [20] ZHAO D, LI A C, WU M M, et al. Ag₃PO₄/carbon nanotubes/Ni film electrodes: Photoelectrocatalytic properties and mechanism of rhodamine B degradation under an applied negative bias[J]. Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, 2018, 124: 347–362.
- [21] ZHAO D, DAI F C, LI A C, et al. Photoelectrocatalytic properties and mechanism of rhodamine B degradation using a graphene oxide/Ag₃PO₄/Ni film electrode[J]. New Journal of Chemistry, 2020, 44: 9502–9508.
- [22] XIE J, WEN W, JIN Q, et al. TiO₂ nanotrees for the photocatalytic and photoelectrocatalytic phenol degradation[J]. New Journal of Chemistry, 2019, 43: 11050–11056.
- [23] WANG Q Y, LU Q F. Coaxial In₂O₃/Bi₂MoO₆ heterostructured nanobelts with enhanced photoelectrocatalytic performance[J]. Journal of Nanoparticle Research, 2019, 21: 142.
- [24] ADHIKARI S, ESWAR N K, SANGITA S, et al. Investigation of nano Ag-decorated SiC particles for photoelectrocatalytic dye degradation and bacterial inactivation[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2018, 357: 118–131.
- [25] 李爱昌, 赵 娣, 刘盼盼, 等. Ag₃PO₄/Ni 纳米薄膜光电催化降解罗丹明 B 的性能和机理[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(8): 2196–2204.
- LI Ai-chang, ZHAO Di, LIU Pan-pan, et al. Photoelectrocatalytic property and reaction mechanism of Ag₃PO₄/Ni nano thin film for rhodamine B[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25(8): 2196–2204.
- [26] HSU Y W, HSU T K, SUN C L, et al. Synthesis of CuO/graphene nanocomposites for nonenzymatic electrochemical glucose biosensor applications[J]. Electrochimica Acta, 2012, 82: 152–157.
- [27] SANZONE G, ZIMBONE M, CACCIATO G, et al. Ag/TiO₂ nanocomposite for visible light-driven photocatalysis[J]. Superlattices and Microstructures, 2018, 123: 394–402.
- [28] 李爱昌, 赵 娣, 卢艳红, 等. 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, et al. Preparation and properties of plasma photocatalyst Ag@AgBr/CNT/Ni thin films[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2018, 34(11): 2009–2018.
- [29] ZHU M S, CHEN P L, LIU M H. Highly efficient visible-light-driven plasmonic photocatalysts based on graphene oxide-hybridized one-dimensional Ag/AgCl heteroarchitectures[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22: 21487.
- [30] WANG X H, HAN Q S, YU N, et al. GO-AgCl/Ag nanocomposites with enhanced visible light-driven catalytic properties for antibacterial and biofilm-disrupting applications[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2018, 162: 296–305.
- [31] WANG Y Q, SUN L, FUGETSU B. Morphology-controlled synthesis of sunlight-driven plasmonic photocatalysts Ag@AgX (X=Cl, Br) with graphene oxide template[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1: 12536–12544.
- [32] 李爱昌, 宋 敏, 赵莎莎, 等. 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, et al. Photoelectrocatalytic property and reaction mechanism of Ag@AgBr/CNT/Ni thin films at negative bias for rhodamine B[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2016, 32(9): 1543–1551.
- [33] YANG J, DAI J, ZHAO J C, et al. Mechanism of photocatalytic degradation of dye MG by TiO₂-film electrode

- with cathodic bias potential[J]. Chinese Science Bulletin, 2010, 55: 131–139.
- [34] ZHAO D, FU J L, LIU Y, et al. Photoelectrocatalytic activity and reaction mechanism of Ag₂S/Ag₃PO₄/Ni nanothin films for rhodamine B[J]. Functional Materials Letters, 2017, 10: 1750005.
- [35] WAHYUNINGSIH S, PURNAWAN C, KARTIKASARI P A, et al. Visible light photoelectrocatalytic degradation of rhodamine B using a dye-sensitised TiO₂ electrode[J]. Chemical Papers, 2014, 68: 1248–1256.
- [36] LIU L, DENG J, NIU T, et al. One-step synthesis of Ag/AgCl/GO composite a photocatalyst of extraordinary photoactivity and stability[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2017, 493: 281–287.
- [37] WANG S, LIU C, ZHENG L, et al. Research on the influence of alkyl ammonium bromides on the properties of Ag/AgBr/GO composites[J]. New Journal of Chemistry, 2016, 40: 1323–1329.
- [38] ESMAEILI A, ENTEZARI M H. Sonosynthesis of an Ag/AgBr/Graphene-oxide nanocomposite as a solar photocatalyst for efficient degradation of methyl orange[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2016, 466: 227–237.
- [39] LIU G, ZHAO X, ZHANG J, et al. Z-scheme Ag₃PO₄/POM/GO heterojunction with enhanced photocatalytic performance for degradation and water splitting[J]. Dalton Transactions, 2018, 47(17): 6225–6232.

Charge transfer mechanism and photoelectrocatalytic activity of Ag@AgBr/GO/Ni plasma photocathode film electrode

ZHAO Di, FU Li, LIU Hong-yan, CHEN Yu, LI Gui-hua, ZHANG Xin-yi, DU Yun-zhi, MA Jia-rou
(Faculty of Chemistry and Material Science, Langfang Normal University, Langfang 065000, China)

Abstract: Ag@AgBr/graphene oxide (GO)/Ni surface plasma film electrode containing a small amount of GO was prepared by electrochemical co-deposition method. The surface morphology of the film electrode shows the corrugated structure of GO covers on the surface of AgBr particles. Ag nanoparticles are distributed on the surface of AgBr and near the contact edge between the GO and AgBr. The size distribution of Ag nanoparticles ranges from 10 nm to 120 nm, showing a normal distribution trend, and the particle size is mostly 50–80 nm. Ag@AgBr/GO/Ni film electrode as photocathode has excellent photoelectrocatalytic (PEC) activity and cycle stability. A major difference between the photoelectrochemical reaction under visible light irradiation and the dark electrochemical reaction arose from photocurrent produced by the transition of a photogenerated electron from the valence band to the conduction band. Under visible light irradiation and optimum cathode bias, the good photoelectric synergistic effect, the excellent electroconductivity of GO and the enhanced surface plasmon effect of large Ag nanoparticles are the main reasons for the excellent PEC performance of Ag@AgBr/GO/Ni film electrode.

Key words: Ag@AgBr/GO/Ni film electrode; surface plasmon resonance; photocathode; charge transfer mechanism; photoelectrocatalytic

Foundation item: Project(2020GJJG263) supported by the Higher Education Teaching Reform Research and Practice of Hebei Province, China; Project supported by the First Class Undergraduate Course Construction Program of Physical Chemistry in Langfang Normal University, China; Project(Y202010100032) supported by the College Students' Innovative Entrepreneurial Training Plan Program, China; Project(B2019408018) supported by the Natural Science Foundation of Hebei Province, China

Received date: 2021-02-25; **Accepted date:** 2021-06-16

Corresponding author: ZHAO Di; Tel: +86-316-2188370; E-mail: zhaodi@lfnu.edu.cn

(编辑 李艳红)